

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009269

International filing date: 20 May 2005 (20.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-182692  
Filing date: 21 June 2004 (21.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 July 2005 (07.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2004年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2004-182692

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-182692

出 願 人

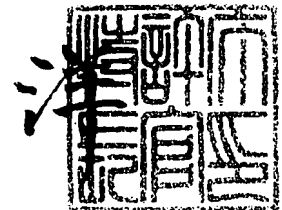
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2005年 6月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2926460029
【提出日】	平成16年 6月21日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 21/3205 H01L 21/768
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	青井 信雄
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	中川 秀夫
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	池田 敦
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100077931
【弁理士】	
【氏名又は名称】	前田 弘
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094134
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小山 廣毅
【選任した代理人】	
【識別番号】	100110939
【弁理士】	
【氏名又は名称】	竹内 宏
【選任した代理人】	
【識別番号】	100110940
【弁理士】	
【氏名又は名称】	嶋田 高久
【選任した代理人】	
【識別番号】	100113262
【弁理士】	
【氏名又は名称】	竹内 祐二
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115059
【弁理士】	
【氏名又は名称】	今江 克実
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115691
【弁理士】	
【氏名又は名称】	藤田 篤史
【選任した代理人】	
【識別番号】	100117581
【弁理士】	
【氏名又は名称】	二宮 克也

【選任した代理人】

【識別番号】 100117710

【弁理士】

【氏名又は名称】 原田 智雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100121728

【弁理士】

【氏名又は名称】 井関 勝守

【電話番号】 06-6125-2255

【連絡先】 担当

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、前記バリアメタル膜は、前記絶縁膜が存在している側から前記埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている金属酸化物膜、遷移層及び金属膜よりなり、

前記遷移層は、前記金属酸化物膜の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】

基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、前記バリアメタル膜は、前記絶縁膜が存在している側から前記埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている金属酸化物膜、遷移層及び金属膜よりなり、

前記遷移層は、前記金属酸化物膜の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】

基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、前記バリアメタル膜は、前記絶縁膜が存在している側から前記埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている遷移層及び金属膜よりなり、

前記遷移層は、金属酸化物及び前記金属膜を構成する金属よりなると共に、前記金属酸化物の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 4】

基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、前記バリアメタル膜は、前記絶縁膜が存在している側から前記埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている遷移層及び金属膜よりなり、

前記遷移層は、金属酸化物及び前記金属膜を構成する金属よりなると共に、前記金属酸化物の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなることを特徴とする半導体装置。

【請求項 5】

金属酸化物膜又は金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることを特徴とする請求項 1～4 のうちいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 6】

金属酸化物膜又は金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることを特徴とする請求項 1～4 のうちいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 7】

基板上に形成された絶縁膜と、前記絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、前記絶縁膜と前記埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、前記バリアメタル膜は、構成元素として酸素を含み、

前記バリアメタル膜における前記酸素の濃度は、前記バリアメタル膜の膜厚方向に連続的に変化していることを特徴とする半導体装置。

【請求項 8】

基板上的絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うように、金属酸化物膜、遷移層、及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程と

を備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

原子層成長法によって1サイクル分の成長を行なうことにより、前記金属酸化物膜の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなる前記遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うように、金属酸化物膜、遷移層、及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

原子層成長法によって複数サイクル分の成長を行なうことにより、前記金属酸化物膜の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる前記遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うように、遷移層及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

原子層成長法によって1サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物及び前記金属膜を構成する金属よりなると共に、前記金属酸化物の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなる前記遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うように、遷移層及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

原子層成長法によって複数サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物及び前記金属膜を構成する金属よりなると共に、前記金属酸化物の組成と前記金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる前記遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記金属酸化物膜又は前記金属酸化物を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることを特徴する請求項 8～11 のうちいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

前記金属酸化物膜又は前記金属酸化物を構成する金属と前記金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることを特徴する請求項 8～11 のうちいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、

前記凹部の壁面に沿うように、構成元素として酸素を含むバリアメタル膜を形成する工程と、

前記凹部を埋め込むように、前記バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程と

を備え、

前記バリアメタル膜を形成する工程は、

前記バリアメタル膜における前記酸素の濃度が、前記バリアメタル膜の膜厚方向に連続的に変化するよう前記バリアメタル膜を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体装置及びその製造方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は、金属配線を有する半導体装置及びその製造方法に関し、特にバリアメタル膜及びその形成方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、半導体集積回路装置（以下、半導体装置という。）の加工寸法の微細化に伴って、半導体装置の多層配線には、銅配線と誘電率が小さい絶縁膜、いわゆるＬｏｗ－ｋ膜との組み合わせが採用されている。こうすることにより、ＲＣ遅延及び消費電力の低減を可能にする。さらに、半導体装置の高集積化、高機能化及び高速化を図るために、誘電率がより低いＬｏｗ－ｋ膜の採用が検討されている。

【０００３】

ところで、銅配線は、通常ダマシン法によって形成される。ダマシン法には、配線及びビアプラグを交互に形成するシングルダマシン法と、配線及びビアプラグを同時に形成するデュアルダマシン法とがある。

【０００４】

以下に、ダマシン法による多層配線の形成方法について、図１６（ａ）及び（ｂ）を参照しながら説明する。

【０００５】

図１６（ａ）に示すように、シリコン基板１０１上に第１の絶縁膜１０２を形成した後、該第１の絶縁膜１０２中に第１のバリアメタル膜１０３を有する銅よりなる第１の配線１０４を形成する。なお、シリコン基板１０１上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。続いて、第１の絶縁膜１０２及び第１の配線１０４の上に、銅の拡散を防止する拡散防止膜１０５、第２の絶縁膜１０６、第３の絶縁膜１０７及び第４の絶縁膜１０８を順に形成する。

【０００６】

ここで、拡散防止膜１０５には、シリコン窒化膜、シリコン窒化炭化膜、又はシリコン炭化酸化物膜等が用いられる。拡散防止膜１０５は、第１の配線１０４の銅が第２の絶縁膜１０６及び第４の絶縁膜１０８中に拡散することを防止する役割を有する。なお、第３の絶縁膜１０７にも拡散防止膜１０５と同じ材料が用いられている。

【０００７】

また、第２の絶縁膜１０６及び第４の絶縁膜１０８には、シリコン酸化膜、フッ素ドーブリシリコン酸化膜、シリコン酸化炭化膜、又は有機膜よりなる絶縁膜が用いられている。これらの膜は、化学気相成長法にて形成された膜であってもよいし、スピン塗布法にて形成されたＳＯＤ（spin on dielectric）膜であってもよい。

【０００８】

次に、拡散防止膜１０５、第２の絶縁膜１０６及び第３の絶縁膜１０７にビアホール１１０ａを形成すると共に、第４の絶縁膜１０８に配線溝１１０ｂを形成することにより、図１６（ａ）に示すように、ビアホール１１０ａ及び配線溝１１０ｂよりなる凹部１１０ｃを形成する。なお、ビアホール１１０ａ及び配線溝１１０ｂは、周知のリソグラフィ技術、エッチング技術、アッシング技術、及び洗浄技術を用いて、デュアルダマシン配線溝（ビアホール１１０ａ及び配線溝１１０ｂよりなる凹部１１０ｃ）を形成する工程により形成すればよい。なお、一般に、ビアホール１１０ａを先に形成した後に、配線溝（トレレンチ）１１０ｂを形成する方法が良く用いられている（例えば、特許文献１参照）。

【０００９】

次に、図１６（ｂ）に示すように、凹部１１０ｃの壁面に沿うように、物理気相成長法（ＰＶＤ：physical vapor deposition）などにより、第２のバリアメタル膜１１１及び第３のバリアメタル膜１１２を形成する。



#### 【0010】

次に、図16(c)に示すように、第3のバリアメタル膜112の上に、物理気相成長法により、銅シード層113を形成する。

#### 【0011】

次に、図16(d)に示すように、銅シード層113を種に用いた銅めっきにより、凹部110cを埋め込むと共に第3のバリアメタル膜112の表面全体を覆うように銅膜114を形成する。

#### 【0012】

次に、図16(e)に示すように、化学機械研磨(CMP: chemical mechanical polishing)法により、銅膜114における凹部110cの内側の部分以外で第4の絶縁膜108の上に形成されている部分と第2のバリアメタル膜112及び第3のバリアメタル膜112における凹部110cの内側の部分以外で第4の絶縁膜108の上に形成されている部分とを研磨除去する。このようにして、ビアプラグ115a及び第2の配線115bを形成する。なお、ビアプラグ115a及び第2の配線115bのいずれか一方を形成する場合であってもよい。以上の一連の動作を繰り返し行なうことにより、多層配線を形成することができる。

#### 【0013】

一般に、銅は、熱又は電界によって容易にシリコン酸化膜などの絶縁膜中を拡散するので、これが原因となってトランジスタの特性劣化が生じやすい。また、銅は、絶縁膜との密着性が低い。したがって、銅配線を形成する際には、銅と絶縁膜との間に、タンタル膜又は窒化タンタル膜よりなるバリアメタル膜を形成することにより、銅が絶縁膜へ拡散することを防止すると共に絶縁膜及び銅との密着性を向上させる方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)なお、タンタル膜又は窒化タンタル膜は、単層又は積層構造として用いられる。

#### 【0014】

しかしながら、第2～第4の絶縁膜106、107及び108と接する第2のバリアメタル膜111として、タンタル等の高融点金属を用いた場合には、ダマシン配線の凹部110cを構成する第2～第4の絶縁膜106、107及び108と高融点金属よりなる第2のバリアメタル膜111との密着性が悪いという問題がある。この問題に対して、第2のバリアメタル膜111としてタンタル窒化膜を用いると共に、第3のバリアメタル膜112としてタンタル膜を用いることによって、前記密着性の悪さを改善してきたが、十分な密着性が得られているわけではない。

#### 【0015】

また、第3のバリアメタル膜112としてタンタル膜を用いた場合には、電解めっきによって銅を形成する際に、タンタル膜は酸化されるので、高抵抗の酸化タンタル膜が形成されてしまう。このため、配線抵抗の上昇を避けることができないという問題を有している。

#### 【0016】

また、第3のバリアメタル膜112として窒化タンタル膜を用いた場合には、窒化タンタル膜は酸化されることはないが、窒化タンタル膜は高抵抗であって、且つ銅との密着性が低いという問題を有している。

#### 【0017】

さらに、第3のバリアメタル膜112としてチタン膜又は窒化チタン膜を用いた場合にも、それぞれ、タンタル膜を用いた場合又は窒化タンタル膜を用いた場合と同様の問題が存在する。特に、第3のバリアメタル膜112の低抵抗を実現する目的で、金属及びその金属酸化物自体が低抵抗であるルテニウム又はイリジウムなどの金属を第3のバリアメタル膜112として用いることが注目されてきている(例えば、特許文献3及び4)。なお、これらの金属は、一般に、原子層成長法又は化学気相成長法によって形成される。

【特許文献1】特開平10-223755号公報

【特許文献2】特開2002-43419号公報

【特許文献3】特許第3409831号

【特許文献4】特開2002-75994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

しかしながら、タンタル又はルテニウムなどの高融点金属膜をバリアメタル膜として用いる場合には、ダマシン配線用の凹部が形成される絶縁膜と高融点金属膜よりなるバリアメタル膜との密着性が悪いという問題がある。また、高融点金属膜よりなるバリアメタル膜と絶縁膜との間に金属窒化膜を形成することにより、絶縁膜の上に高融点金属よりなるバリアメタル膜を直接形成する場合よりも密着性の悪さを改善することができるが、抵抗が増大するという問題がある。

【0019】

前記に鑑み、本発明の目的は、低抵抗であって、且つ、絶縁膜及び配線との間で高い密着性を有するバリアメタル膜を有する半導体装置及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

前記の目的を達成するため、本発明に係る第1の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、絶縁膜が存在している側から埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている金属酸化物膜、遷移層及び金属膜よりなり、遷移層は、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなることを特徴とする。

【0021】

本発明に係る第1の半導体装置によると、金属酸化物膜と金属膜との接合面には、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層が存在するので、金属酸化物膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、金属酸化物膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上する。さらに、遷移層が単一の原子層よりなるため、金属酸化物膜と金属膜との密着性が向上することに加えて、遷移層の厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

【0022】

本発明に係る第2の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、絶縁膜が存在している側から埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている金属酸化物膜、遷移層及び金属膜よりなり、遷移層は、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなることを特徴とする。

【0023】

本発明に係る第2の半導体装置によると、金属酸化物膜と金属膜との接合面には、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層が存在するので、金属酸化物膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、金属酸化物膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上し、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層が複数の原子層よりなるので、金属酸化物膜と金属膜との間に存在する遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、遷移層の組成が段階的に変化していることにより、密着性はさらに向上する。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0024】

本発明に係る第1及び第2の半導体装置において、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。

#### 【0025】

このようにすると、金属膜／遷移層／金属酸化物膜／絶縁膜の層構成において、金属酸化物膜と金属膜との密着性を損なうことなく、絶縁膜と金属酸化物膜との密着性を絶縁膜の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0026】

本発明に係る第1及び第2の半導体装置において、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。

#### 【0027】

このようにすると、金属膜／遷移層／金属酸化物膜の層構成において、遷移層と金属膜との間及び金属酸化物膜と遷移層との間の各接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0028】

本発明に係る第3の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、絶縁膜が存在している側から埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている遷移層及び金属膜よりなり、遷移層は、金属酸化物及び金属膜を構成する金属よりなると共に、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなることを特徴とする。

#### 【0029】

本発明に係る第3の半導体装置によると、絶縁膜と金属膜との接合面には、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層が存在しているので、絶縁膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、絶縁膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上する。さらに、遷移層が単一の原子層よりなるので、絶縁膜と金属膜との密着性が向上することに加えて、遷移層の厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0030】

本発明に係る第4の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、絶縁膜が存在している側から埋め込み配線が存在している側へ向かって順に積層されている遷移層及び金属膜よりなり、遷移層は、金属酸化物及び金属膜を構成する金属よりなると共に、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなることを特徴とする。

#### 【0031】

本発明に係る第4の半導体装置によると、絶縁膜と金属膜との接合面には、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層が存在するので、絶縁膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、絶縁膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上し、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層が複数の原子層よりなるので、絶縁膜と金属膜との間の遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、遷移層の組成が段階的に変化していることにより、密着性はさらに向上する。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0032】

本発明に係る第3及び第4の半導体装置において、金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。

#### 【0033】

このようにすると、金属膜／遷移層／絶縁膜の層構成において、遷移層と金属膜との密着性を損なうことなく、絶縁膜と遷移層との密着性を絶縁膜の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0034】

本発明に係る第3及び第4の半導体装置において、金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。

#### 【0035】

このようにすると、金属膜／遷移層の層構成において、遷移層と金属膜との間の接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0036】

本発明に係る第5の半導体装置は、基板上に形成された絶縁膜と、絶縁膜中に形成された埋め込み配線と、絶縁膜と埋め込み配線との間に形成されたバリアメタル膜とを有する半導体装置において、バリアメタル膜は、構成元素として酸素を含み、バリアメタル膜における酸素の濃度は、バリアメタル膜の膜厚方向に連続的に変化していることを特徴とする。

#### 【0037】

本発明に係る第5の半導体装置によると、構成元素として酸素を含むバリアメタル膜において、酸素の濃度が、バリアメタル膜における絶縁膜と接する面から埋め込み配線と接する面まで、膜厚方向に連続的に変化していることにより、バリアメタル膜内部において組成が急激に変化する界面が存在することがなくなるので、バリアメタル膜自体の強度を大幅に向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0038】

本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うように、金属酸化物膜、遷移層、及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、原子層成長法によって1サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなる遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0039】

本発明に係る第1の半導体装置の製造方法によると、金属酸化物膜と金属膜との接合面に、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一原子層よりなる遷移層を容易に形成することができる。これにより、金属酸化物膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、金属酸化物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させることができる。さらに、単一の原子層よりなる遷移層を形成するため、金属酸化物膜と金属膜との密着性を向上させることに加えて、遷移層の厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0040】

本発明に係る第2の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うように、金属酸化物膜、遷移層、及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め

込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、原子層成長法によって複数サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0041】

本発明に係る第2の半導体装置の製造方法によると、金属酸化物膜と金属膜との接合面に、金属酸化物膜の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層を容易に形成することができる。これにより、金属酸化物膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、金属酸化物膜と金属膜との密着性を飛躍的に向上させ、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、複数の原子層よりなる遷移層を形成するので、金属酸化物膜と金属膜との間に存在する遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性をさらに向上させるという効果が得られる。また、原子層成長法によって複数サイクルのそれぞれのサイクルにおいて、例えば成膜条件又は原料ガスを段階的に変化させることにより、遷移層の組成を段階的に変化させることができる。これにより、密着性をさらに向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0042】

本発明に係る第1及び第2の半導体装置の製造方法において、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。

#### 【0043】

このようにすると、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜、遷移層及び金属膜を形成することが可能となるため、密着性の高いバリアメタル膜を形成することができるので、本発明の第1又は第2の半導体装置を容易に製造することが可能である。

#### 【0044】

本発明に係る第1及び第2の半導体装置の製造方法において、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。

#### 【0045】

このようにすると、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜、遷移層及び金属膜を形成することが可能となるため、密着性の高いバリアメタル膜を形成することができるので、本発明の第1又は第2の半導体装置を容易に製造することが可能である。

#### 【0046】

本発明に係る第3の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うように、遷移層及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、原子層成長法によって1サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物及び金属膜を構成する金属よりなると共に、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなる遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0047】

本発明に係る第3の半導体装置の製造方法によると、絶縁膜と金属膜との接合面に、金属酸化物の組成と金属物の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一原子層よりなる遷移層を容易に形成することができる。これにより、絶縁膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、絶縁膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上する。さらに、遷移層が単一の原子層よりなるので、絶縁膜と金属膜との密着性が向上することに加えて、遷移層の厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼

性の高い半導体装置を製造することができる。

【0048】

本発明に係る第4の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うように、遷移層及び金属膜がこの順に積層されてなるバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、原子層成長法によって複数サイクル分の成長を行なうことにより、金属酸化物及び金属膜を構成する金属よりなると共に、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0049】

本発明に係る第4の半導体装置の製造方法によると、絶縁膜と金属膜との接合面に、金属酸化物の組成と金属膜の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層を容易に形成することができる。これにより、絶縁膜と金属膜との接合面に遷移層が存在しない場合に比べて、絶縁膜と金属膜との密着性は飛躍的に向上し、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層が複数の原子層よりなるので、絶縁膜と金属膜との間の遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、原子層成長法によって複数サイクルのそれぞれのサイクルにおいて、例えば成膜条件又は原料ガスを段階的に変化させることにより、遷移層の組成を段階的に変化させることができる。これにより、密着性をさらに向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0050】

本発明に係る第3又は第4の半導体装置の製造方法において、金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素であることが好ましい。

【0051】

このようにすると、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に遷移層及び金属膜を形成することが可能となるため、密着性の高いバリアメタル膜を形成することができるので、本発明の第3又は第4の半導体装置を容易に製造することが可能である。

【0052】

本発明に係る第3又は第4の半導体装置の製造方法において、金属酸化物を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素であることが好ましい。

【0053】

このようにすると、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に遷移層及び金属膜を形成することが可能となるため、密着性の高いバリアメタル膜を形成することができるので、本発明の第3又は第4の半導体装置を容易に製造することが可能である。

【0054】

本発明に係る第5の半導体装置の製造方法は、基板上の絶縁膜に凹部を形成する工程と、凹部の壁面に沿うように、構成元素として酸素を含むバリアメタル膜を形成する工程と、凹部を埋め込むように、バリアメタル膜の上に埋め込み配線を形成する工程とを備え、バリアメタル膜を形成する工程は、バリアメタル膜における酸素の濃度が、バリアメタル膜の膜厚方向に連続的に変化するようにバリアメタル膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0055】

本発明に係る第5の半導体装置の製造方法によると、原子層成長方法を用いることにより、成膜条件を連続的に変化させるだけで、酸素の濃度が、バリアメタル膜における絶縁膜と接する面から埋め込み配線と接する面まで、膜厚方向に連続的に変化するようにバリアメタル膜を形成できるため、バリアメタル膜内部において組成が急激に変化する界面が存在することがなくなるので、バリアメタル膜自体の強度を大幅に向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体

装置を製造することができる。

【発明の効果】

【0056】

本発明に係る第1～第5の半導体装置及びその製造方法によると、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0057】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置及び半導体装置の製造方法について、図1、図2及び図3(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0058】

図1は、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【0059】

図1に示すように、シリコン基板1上には下層の絶縁膜である第1の絶縁膜2が形成されており、第1の絶縁膜2中には第1のバリアメタル膜3を有する下層の銅配線である第1の銅配線4が形成されている。なお、シリコン基板1上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。第1の絶縁膜2及び第1の銅配線4の上には、銅の拡散を防止する拡散防止膜5、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8が順に形成されている。

【0060】

また、拡散防止膜5、第2の絶縁膜6及び第3の絶縁膜7には、第1の銅配線4に到達するビアホール10aが形成されていると共に、第4の絶縁膜8には、ビアホール10aに連通する配線溝10bが形成されている。このように、ビアホール10a及び配線溝10bよりなるデュアルダマシン配線溝となる凹部10cが形成されている。

【0061】

また、図1に示すように、凹部10cの壁面には、第2のバリアメタル膜A1が形成されている。ここで、第2のバリアメタル膜A1は、凹部10cに沿うように、拡散防止膜5、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に形成された金属酸化物膜11と、該金属酸化物膜11の上に形成された遷移層12aと、該遷移層12aの上に形成された金属膜13とよりなる。遷移層12aは、金属酸化物膜11と金属膜13との接合面近傍に形成されており、金属酸化物膜11及び金属膜13の両膜の組成のほぼ中間組成を有する遷移層である。さらに、遷移層12aは単一の原子層よりなる。

【0062】

図2は、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム(Ru)であると共に、金属酸化物膜11が酸化ルテニウム( $RuO_2$ )である場合における、バリアメタル膜A1の膜厚方向の原子濃度の分布を示している。

【0063】

図2に示すように、ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13と酸化ルテニウム( $RuO_2$ )よりなる金属酸化物膜11との間には、単一の原子層よりなる遷移層12aが形成されている。遷移層12aは、ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13の組成と酸化ルテニウム( $RuO_2$ )よりなる金属酸化物膜11の組成との中間的な組成を有している。すなわち、遷移層12a中のルテニウム(Ru)の濃度は、金属膜13中のルテニウム(Ru)の濃度と金属酸化物膜11中のルテニウム(Ru)の濃度との中間的な濃度となっており、また、遷移層12a中の酸素(O)の濃度は、金属膜13中の酸素(O)の濃度(この場合はゼロ)と金属酸化物膜11中の酸素(O)の濃度との中間的な濃度となっている。

【0064】

さらに、凹部10cの内部を埋め込むように、金属膜13の上に、銅よりなる上層の配線である第2の銅配線14が形成されている。なお、第2の銅配線14は、配線、ビアプラグ、又はこれらの両方のいずれかであればよい。ここで、第2の銅配線14は、純銅又

は銅以外の成分（例えば、微量のSi、Al、Mo又はScなど）を含む銅合金よりなる場合であってもよい。

#### 【0065】

ここで、拡散防止膜5には、シリコン窒化膜、シリコン窒化炭化膜、シリコン炭化酸化物膜、シリコン炭化膜、又はこれらの膜を組み合わせてなる積層膜を用いるとよい。拡散防止膜5は、第1の銅配線4の銅が第2の絶縁膜6及び第4の絶縁膜8中に拡散することを防止する働きを有する。なお、第3の絶縁膜7には、拡散防止膜5と同じ材料を用いればよい。また、第3の絶縁膜7は、配線溝10bを形成するためのエッチングストッパとして主に機能する膜であるが、第2の絶縁膜6及び第4の絶縁膜8との間において十分なエッチング選択比が得られる場合又は配線溝10bを形成するためのエッチングが精密に制御できる場合については、第3の絶縁膜7は必ずしも設ける必要はない。

#### 【0066】

また、第2の絶縁膜6及び第4の絶縁膜8には、シリコン酸化膜、フッ素ドーブシリコン酸化膜、シリコン酸化炭化膜、又は有機膜よりなる絶縁膜を用いるとよい。これらの膜は、化学気相成長法にて形成される膜であってもよいし、スピン塗布法にて形成されるSOD (spin on dielectric) 膜であってもよい。また、第2の絶縁膜6及び第4の絶縁膜8には同一の材料を用いてもよい。

#### 【0067】

また、金属酸化物膜11を構成する金属には、高融点金属を用いるとよい。これにより、第2の銅配線14を形成した後に、さらに上層配線を形成する工程において、およそ400℃前後の熱が加えられるが、本熱処理によって金属酸化物膜11が変成することはない。したがって、信頼性の高い半導体装置を実現できる。

#### 【0068】

また、金属酸化物膜11は、膜厚が薄い場合には必ずしも導電性を有さなくてもよいが、導電性を有する方が好ましい。以下に、導電性を有する金属酸化物膜11について具体的に説明する。

#### 【0069】

金属酸化物膜11の金属には、チタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブウム(Nb)、タングステン(W)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、又はプラチナ(Pt)を用いるとよい。

#### 【0070】

さらに好ましくは、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、又はプラチナ(Pt)などを用いるとよい。このようにすると、酸化されても導電性が大きく失われない（比抵抗が小さい）ため、低抵抗の第2のバリアメタル膜A1を形成することができる。

#### 【0071】

金属膜13を構成する金属には、チタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、ニオブウム(Nb)、タングステン(W)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、又はプラチナ(Pt)を用いるとよい。例えば、タンタルの比抵抗は13( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )であり、ルテニウムの比抵抗は7.5( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )であり、イリジウムの比抵抗は6.5( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )である。

#### 【0072】

さらに好ましくは、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、オスミニウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、又はプラチナ(Pt)などを用いるとよい。例えば、ルテニウム酸化膜の比抵抗は35( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )であり、イリジウム酸化膜の比抵抗は30( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )である。これらの金



属を用いると、酸化されても導電性を失わない（比抵抗が小さい）ため、後述の銅めっきの際に、金属膜１１の表面が酸化されたとしても導電性を失わないので、低抵抗の第２のバリアメタル膜Ａ１を形成することができる。

#### 【００７３】

また、本実施形態に示した第２のバリアメタル膜Ａ１を実際の半導体装置に組み込む場合には、第２のバリアメタル膜Ａ１の膜厚は、６５ｎｍ世代の半導体装置の場合であれば、数ｎｍ～３０ｎｍとなるように形成されるとよい。また、４５ｎｍ世代の半導体装置の場合であれば、全体の膜厚として、厚くてもおよそ１５ｎｍ以下にする必要があると予測される。なお、この点は、後述する各実施形態における第２のバリアメタル膜Ａ２～Ａ５の場合であっても同様である。

#### 【００７４】

以上のように、本発明の第１の実施形態に係る半導体装置によると、金属膜１３と金属酸化物膜１１との接合面には、金属膜１３の組成と金属酸化物膜１１の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層１２ａが存在するので、金属膜１３と金属酸化物膜１１との接合面に遷移層１２ａが存在しない場合に比べて、金属膜１３と金属酸化物膜１１との密着性は飛躍的に向上する。さらに、遷移層１２ａが単一の原子層よりなるため、金属膜１３と金属酸化物膜１１との密着性が向上することに加えて、遷移層１２ａの厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【００７５】

なお、金属酸化物膜１１を構成する金属と金属膜１３を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜１３／遷移層１２ａ／金属酸化物膜１１／絶縁膜（第２の絶縁膜６、第３の絶縁膜７又は第４の絶縁膜８）の層構成において、金属膜１３と金属酸化物膜１１との密着性を損なうことなく、金属酸化物膜１１と該絶縁膜（第２の絶縁膜６、第３の絶縁膜７又は第４の絶縁膜８）との密着性を、該絶縁膜（第２の絶縁膜６、第３の絶縁膜７又は第４の絶縁膜８）の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【００７６】

また、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜１３／遷移層１２ａ／金属酸化物膜１１の層構成において、金属膜１３と遷移層１２ａとの間及び遷移層１２ａと金属酸化物膜１１と間の各接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【００７７】

次に、本発明の第１の実施形態に係る半導体装置の製造方法を、図２及び図３（ａ）～（ｃ）を参照しながら説明する。なお、具体的には、図１に示した本発明の第１の実施形態に係る半導体装置を製造する方法を以下に説明する。

#### 【００７８】

図３（ａ）～（ｃ）は、本発明の第１の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

#### 【００７９】

まず、図３（ａ）に示すように、シリコン基板１上に第１の絶縁膜２を形成した後に、該第１の絶縁膜２中に第１のバリアメタル膜３を有する第１の銅配線４を形成する。なお、シリコン基板１上には、図示していないトランジスタなどが形成されている。続いて、第１の絶縁膜２及び第１の銅配線４の上に、銅の拡散を防止する拡散防止膜５、第２の絶縁膜６、第３の絶縁膜７及び第４の絶縁膜８を順に形成する。続いて、拡散防止膜５、第２の絶縁膜６及び第３の絶縁膜７に、下端が第１の銅配線４に到達するビアホール１０ａ

を形成すると共に、第4の絶縁膜8に、ビアホール10aに連通する配線溝10bを形成する。このようにして、デュアルダマシン用のビアホール10a及び配線溝10bよりなる凹部10cを形成する。

#### 【0080】

また、ビアホール10a及び配線溝10bよりなる凹部10cは、周知のリソグラフィ技術、エッチング技術、アッシング技術、及び洗浄技術を用いて、例えば特開2002-75994号公報などに開示されているデュアルダマシン形成方法によって形成すればよい。

#### 【0081】

次に、図3(b)に示すように、凹部10cの壁面に沿うように、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に金属酸化物膜11を形成する。ここで、金属酸化物膜11は、原子層成長法(ALD: atomic layer deposition)、化学気相成長法(CVD: chemical vapor deposition)、又は物理気相成長法(PVD: physical vapor deposition)などの成膜方法によって形成すればよい。

#### 【0082】

次に、図3(c)に示すように、金属酸化物膜11の上に、原子層成長法によって、1サイクル分の成長を行なうことにより、遷移層12aを形成する。続いて、遷移層12aの上に、原子層成長法又は物理気相成長法により、金属膜13を形成する。このようにして、金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13よりなる第2のバリアメタル膜A1が形成される。ここで、遷移層12aは金属膜13の組成と金属酸化物膜11の組成とのほぼ中間的な組成を有している。

#### 【0083】

ここで、第2のバリアメタル膜A1の形成方法について、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム(Ru)であり、金属酸化物膜11が酸化ルテニウム( $RuO_2$ )である場合について、以下に詳細に説明する。

#### 【0084】

第2のバリアメタル膜A1を構成する、金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13の形成には、公知の原子層成長法(Journal of The Electrochemical Society, 151, G109-G112(2004))を用いる。この場合の成膜条件としては、以下の通りである。すなわち、例えば、ルテニウム(Ru)のソースガスとして、 $Ru(EtCp)_2$ (ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム)ガスを用い、80℃にソースガスを加熱した状態で、50mL/min(標準状態)のArガスで希釈して使用する。また、基板温度は250℃であり、真空度は $4.66 \times 10^{-2}$  Paである条件下で行なう。また、酸素ガスとしては、酸素ガス70mL/min(標準状態)にArガス100mL/min(標準状態)を混合したガスを使用する。そして、 $Ru(EtCp)_2$ ガスを供給するためのパルス時間を変化させることにより、金属ルテニウムから酸化ルテニウムまで、任意の組成を得ることが可能である。パルス時間としては、1secから10secまでの範囲である。 $Ru(EtCp)_2$ ガスをパルス供給し、その後、一定時間のバージを行ったのち、酸素ガスを供給し、酸素ガスの供給を停止した後、一定時間のバージを行ない、RuとOからなる単原子層の膜を成長することができる。この一連のサイクルを1サイクルとする。なお、金属ルテニウムを成長する場合には、酸素ガスの供給は行なわない。

#### 【0085】

例えば、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を2secとして、金属酸化物膜11である酸化ルテニウム( $RuO_2$ )膜を5nm堆積した後、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有する遷移層12aを、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を5secとして、単一の原子層分だけ形成する。次に、金属膜13であるルテニウム(Ru)膜を $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を10secとすることによって5nm堆積する。このようにして形成された第2のバリアメタル膜A1の膜厚方向の原子濃度の分布は、前述した図3に示す通りである。このように、遷移層12aの組成の制御は、パルス時間を変化させることによって容易に行なうこ

とができる。

#### 【0086】

次に、凹部10cが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部10cの内部を含む金属膜13の上に銅膜を形成した後に、銅膜、金属膜13、遷移層12a、及び金属酸化物膜11における凹部10cの内部以外の部分であって第4の絶縁膜8の上に形成されている部分をCMPによって除去することにより、第2の銅配線14及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図1に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。

#### 【0087】

以上のように、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法によると、金属膜13と金属酸化物膜11との接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物膜11の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一原子層よりなる遷移層12aを容易に形成することができる。また、前述した半導体装置が有する効果と同様の効果を得ることができる。すなわち、金属膜13と金属酸化物膜11の接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物膜11の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層12aを形成しているので、金属膜13と金属酸化物膜11の接合面に遷移層12aが存在しない場合に比べて、金属膜13と金属酸化物膜11との密着性を飛躍的に向上させることができる。さらに、遷移層12aが単一の原子層よりなるため、金属膜13と金属酸化物膜11との密着性が向上することに加えて、遷移層12aの厚みを極限まで薄く形成することにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することのできるため、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0088】

なお、金属酸化物膜11を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに異なる種類の元素として、金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13を形成することが可能となるので、密着性の高い第2のバリアメタル膜を形成することができる。

#### 【0089】

また、金属酸化物膜11を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに同一種類の元素として、金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜11、遷移層12a及び金属膜13を形成することができる。

#### 【0090】

##### (第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置及び半導体装置の製造方法について、図4、図5及び図6(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、第2の実施形態では、第1の実施形態と共通する部分は同様であるので、その説明は繰り返さないことにして、以下では、第1の実施形態と異なる点を中心に説明する。

#### 【0091】

図4は、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

#### 【0092】

図4に示すように、凹部10cの壁面には、第2のバリアメタル膜A2が形成されている。ここで、第2のバリアメタル膜A2は、凹部10cに沿うように、拡散防止膜5、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に形成された金属酸化物膜11と、該金属酸化物膜11の上に形成された遷移層12bと、該遷移層12bの上に形成された金属膜13とよりなる。遷移層12bは、金属酸化物膜11と金属膜13との接合面近傍に形成されており、金属酸化物膜11及び金属膜13の両膜の組成のほぼ中間組成を有する遷移層である。さらに、遷移層12bは複数の原子層よりなる。

### 【0093】

図5は、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム(Ru)であると共に、金属酸化物膜11が酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )である場合における、第2のバリアメタル膜A2の膜厚方向の原子濃度の分布を示している。ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13と酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )よりなる金属酸化物膜11との間に3つの原子層よりなる遷移層12bが形成されている。遷移層12bは、ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13の組成と酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )よりなる金属酸化物膜11の組成との中間的な組成を有している。すなわち、遷移層12b中のルテニウム(Ru)の濃度は、金属膜13中のルテニウム(Ru)の濃度と金属酸化物膜11中のルテニウム(Ru)の濃度と中間的な濃度となっており、また、遷移層12b中の酸素(O)の濃度は、金属膜13中の酸素(O)の濃度(この場合は、ほぼゼロ)と金属酸化物膜11中の酸素(O)の濃度との中間的な濃度となっている。さらに、遷移層12b中のルテニウム(Ru)の濃度は、ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13から酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )よりなる金属酸化物膜11に向かって、1原子層ごとに段階的に少なくなっている一方で、遷移層12b中の酸素(O)の濃度は、ルテニウム(Ru)よりなる金属膜13から酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )よりなる金属酸化物膜11に向かって、1原子層ごとに段階的に多くなっている。すなわち、遷移層12bの組成は、段階的に変化している。

### 【0094】

以上のように、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置によると、金属膜13と金属酸化物膜11との接合面には、金属膜13の組成と金属酸化物膜11の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層12bが存在するので、金属膜13と金属酸化物膜11との接合面に遷移層12bが存在しない場合に比べて、金属膜13と金属酸化物膜11との密着性は飛躍的に向上し、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層12bが複数の原子層よりなるので、金属膜13と金属酸化物膜11との間に存在する遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、遷移層12bの組成が段階的に変化していることにより、密着性はさらに向上する。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

### 【0095】

なお、金属酸化物膜11を構成する金属と金属膜13を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜13／遷移層12b／金属酸化物膜11／絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)の層構成において、金属膜13と金属酸化物膜11との密着性を損なうことなく、金属酸化物膜11と該絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)との密着性を、該絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

### 【0096】

また、金属酸化物膜を構成する金属と金属膜を構成する金属とは、互いに同一種類の元素としてもよい、この場合は、金属膜13／遷移層12b／金属酸化物膜11の層構成において、金属膜13と遷移層12bとの間及び遷移層12bと金属酸化物膜11と間の各接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

### 【0097】

次に、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法について、図5及び図6(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、具体的には、図4に示した本発明の第2の実施形態に係る半導体装置を製造する方法を以下に説明する。

### 【0098】

まず、第1の実施形態における図2(a)を用いた説明と同様にして、図6(a)に示すように、デュアルダマシン用のビアホール10a及び配線溝10bよりなる凹部10c

を形成する。

#### 【0099】

次に、図6(b)に示すように、凹部10cの壁面に沿うように、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に金属酸化物膜11を形成する。ここで、金属酸化物膜11は、原子層成長法(ALD: atomic layer deposition)、化学気相成長法(CVD: chemical vapor deposition)、又は物理気相成長法(PVD: physical vapor deposition)などの成膜方法によって形成すればよい。

#### 【0100】

次に、図6(c)に示すように、金属酸化物膜11の上に、原子層成長法によって、複数サイクル分の成長を行なうことにより、遷移層12bを形成する。続いて、遷移層12bの上に、原子層成長法又は物理気相成長法により、金属膜13を形成する。このようにして、金属酸化物膜11、遷移層12b及び金属膜13よりなる第2のバリアメタル膜A2が形成される。ここで、遷移層12bは金属膜13の組成と金属酸化物膜11の組成とのほぼ中間的な組成を有している。

#### 【0101】

ここで、第2のバリアメタル膜A2の形成方法について、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム(Ru)であると共に、金属酸化物膜11が酸化ルテニウム( $RuO_2$ )である場合について、以下に詳細に説明する。

#### 【0102】

第2のバリアメタル膜A2を構成する、金属酸化物膜11、遷移層12b及び金属膜13の形成には、公知の原子層成長法(Journal of The Electrochemical Society, 151, G109-G112(2004))を用いる。この場合の成膜条件は以下の通りである。すなわち、例えば、ルテニウム(Ru)のソースガスとして、 $Ru(EtCp)_2$ (ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム)ガスを用い、80℃にソースガスを加熱した状態で、50 mL/min(標準状態)のArガスで希釈して使用する。また、基板温度は250℃であり、真空度は $4.66 \times 10^{-2}$  Paである条件下で行なう。また、酸素ガスとしては、酸素ガス70 mL/min(標準状態)にArガス100 mL/min(標準状態)を混合したガスを使用する。そして、 $Ru(EtCp)_2$ ガスを供給するためのパルス時間を変化させることにより、金属ルテニウムから酸化ルテニウムまで、任意の組成を得ることが可能である。パルス時間としては、1 secから10 secまでの範囲である。 $Ru(EtCp)_2$ ガスをパルス供給し、その後、一定時間のバージを行ったのち、酸素ガスを供給し、酸素ガスの供給を停止した後、一定時間のバージを行ない、RuとOからなる単原子層の膜を成長することができる。この一連のサイクルを1サイクルとする。なお、金属ルテニウムを成長する場合には、酸素ガスの供給は行なわない。

#### 【0103】

例えば、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を2 secとして、金属酸化物膜11である酸化ルテニウム( $RuO_2$ )膜を5 nm堆積した後、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有する遷移層12bを、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を3 sec、5 sec、及び7 secと段階的に変化させて、3原子層分形成する。次に、金属膜13であるルテニウム(Ru)膜を $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を10 secとすることによって5 nm堆積する。このようにして形成された第2のバリアメタル膜A2の膜厚方向の原子濃度の分布は、前述した図5に示した通りである。遷移層12bの組成の制御は、パルス時間を変化させることによって容易に行なうことができる。なお、遷移層12bの組成は、層全体として、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有していればよく、金属酸化物膜11に最も近い部分の原子層においては、酸化ルテニウムであってもよい。この場合は、金属酸化物膜11に最も近い部分の原子層を、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を2 secとして成長すればよい。

#### 【0104】

次に、凹部10cが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部10cの内部を含む金

属膜 13 の上に銅膜を形成した後に、銅膜、金属膜 13、遷移層 12b、及び金属酸化物膜 11 における凹部 10c の内部以外の部分であって第 4 の絶縁膜 8 の上に形成されている部分を CMP によって除去することにより、第 2 の銅配線 14 及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図 4 に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、拡散防止膜 5 の成膜から CMP までの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。

#### 【0105】

以上のように、本発明の第 2 の本実施形態に係る半導体装置の製造方法によると、金属膜 13 と金属酸化物膜 11 との接合面に、金属膜 13 の組成と金属酸化物膜 11 の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層 12b を容易に形成することができる。また、前述した第 2 の実施形態に係る半導体装置が有する効果と同様の効果を得ることができる。すなわち、金属膜 13 と金属酸化物膜 11 との接合面に、金属膜 13 の組成と金属酸化物膜 11 の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層 12b を形成しているため、金属膜 13 と金属酸化物膜 11 との接合面に遷移層 12b が存在していない場合に比べて、金属膜 13 と金属酸化物膜 11 との密着性を飛躍的に向上させることができる。したがって、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層 12b が複数の原子層よりなるので、金属膜 13 と金属酸化物膜 11 との間に存在する遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性をさらに向上させることができるという効果が得られる。また、遷移層 12b の組成を段階的に変化させることにより、密着性をさらに向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0106】

なお、金属酸化物膜 11 を構成する金属と金属膜 13 を構成する金属とを、互いに異なる種類の元素として、金属酸化物膜 11、遷移層 12b 及び金属膜 13 を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜 11、遷移層 12b 及び金属膜 13 を形成することができる。

#### 【0107】

また、金属酸化物膜 11 を構成する金属と金属膜 13 を構成する金属とを、互いに同一種類の元素として、金属酸化物膜 11、遷移層 12b 及び金属膜 13 を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に金属酸化物膜 11、遷移層 12b 及び金属膜 13 を形成することができる。

#### 【0108】

##### （第 3 の実施形態）

以下、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置及び半導体装置の製造方法について、図 7、図 8 及び図 9 (a) ~ (c) を参照しながら説明する。なお、第 3 の実施形態では、第 1 の実施形態と共通する部分は同様であるので、その説明は繰り返さないことにして、以下では、第 1 の実施形態と異なる点を中心に説明する。

#### 【0109】

図 7 は、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

#### 【0110】

図 7 に示すように、凹部 10c の壁面には、第 2 のバリアメタル膜 A3 が形成されている。ここで、第 2 のバリアメタル膜 A3 は、凹部 10c に沿うように、拡散防止膜 5、第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 及び第 4 の絶縁膜 8 の上に形成された遷移層 12c と、該遷移層 12c の上に形成された金属膜 13 とよりなる。遷移層 12c は、絶縁膜（第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8）と金属膜 13 との接合面近傍に形成されており、金属酸化物及び金属膜 13 のそれぞれの組成のほぼ中間組成を有する遷移層である。さらに、遷移層 12c は単一の原子層よりなる。

#### 【0111】

図 8 は、例えば、金属膜 13 を構成する金属がルテニウム (Ru) であると共に、金属酸化物が酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) である場合における、第 2 のバリアメタル膜 A3 の

膜厚方向の原子濃度の分布を示している。ルテニウム (Ru) よりなる金属膜 13 と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) との間に単一の原子層よりなる遷移層 12c が形成されている。遷移層 12c は、ルテニウム (Ru) よりなる金属膜 13 の組成と酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) よりなる金属酸化物の組成との中間的な組成を有している。すなわち、遷移層 12c 中のルテニウム (Ru) の濃度は、金属膜 13 中のルテニウム (Ru) の濃度と、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) よりなる金属酸化物中のルテニウム (Ru) の濃度との中間的な濃度となっており、また、遷移層 12c 中の酸素 (O) の濃度は、金属膜 13 中の酸素 (O) の濃度 (この場合は、ほぼゼロ) と、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) よりなる金属酸化物中の酸素 (O) の濃度との中間的な濃度となっている。

#### 【0112】

遷移層 12c の組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属には、高融点金属を用いるとよい。これにより、第 2 の銅配線 14 を形成した後に、さらに上層配線を形成する工程において、およそ 400℃ 前後の熱が加えられるが、本熱処理によって遷移層 12c が変成することはない。したがって、信頼性の高い半導体装置を実現できる。

#### 【0113】

また、遷移層 12c は、膜厚が薄い場合には必ずしも導電性を有さなくてもよいが、導電性を有する方が好ましい。以下に、導電性を有する遷移層 12c の組成を決定する前記金属酸化物について具体的に説明する。

#### 【0114】

遷移層 12c の組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属には、チタニウム (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、ニオブium (Nb)、タングステン (W)、バナジウム (V)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、オスミニウム (Os)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、パラジウム (Pd)、又はプラチナ (Pt) を用いるとよい。

#### 【0115】

さらに好ましくは、バナジウム (V)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、オスミニウム (Os)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、パラジウム (Pd)、又はプラチナ (Pt) などを用いるとよい。このようにすると、酸化されても導電性が大きく失われない (比抵抗が小さい) ため、低抵抗の第 2 のバリアメタル膜 A3 を形成することができる。

#### 【0116】

以上のように、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置によると、金属膜 13 と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) との接合面には、金属膜 13 の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層 12c が存在しているので、金属膜 13 と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) との接合面に遷移層 12c が存在しない場合に比べて、金属膜 13 と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) との密着性は飛躍的に向上する。さらに、遷移層 12c が単一の原子層よりなるので、金属膜 13 と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) の密着性が向上することに加えて、遷移層 12c の厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することできるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0117】

なお、遷移層 12c の組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属と金属膜 13 を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜 13 / 遷移層 12c / 絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) の層構成において、金属膜 13 と遷移層 12c との密着性を損なうことなく、遷移層 12c と絶縁膜 (第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 又は第 4 の絶縁膜 8) との密着性を、絶縁膜 (第 2 の絶

縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 あるいは第 4 の絶縁膜 8) の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0118】

また、遷移層 12c の組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属と金属膜 13 を構成する金属とは、互いに同一種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜 13 / 遷移層 12c の層構成において、金属膜 13 と遷移層 12c との間の接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0119】

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置の製造方法を、図 8 及び図 9 (a) ~ (c) を参照しながら説明する。なお、具体的には、図 7 に示した本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置を製造する方法を以下に説明する。

#### 【0120】

図 9 (a) ~ (c) は、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

#### 【0121】

まず、第 1 の実施形態における図 2 (a) を用いた説明と同様にして、図 9 (a) に示すように、デュアルダマシン用のビアホール 10a 及び配線溝 10b よりなる凹部 10c を形成する。

#### 【0122】

次に、図 9 (b) に示すように、凹部 10c の壁面に沿うように、第 2 の絶縁膜 6、第 3 の絶縁膜 7 及び第 4 の絶縁膜 8 の上に、原子層成長法によって、1 サイクル分の成長を行なうことにより、遷移層 12c を形成する。

#### 【0123】

次に、図 9 (c) に示すように、遷移層 12c の上に、原子層成長法又は物理気相成長法により、金属膜 13 を形成する。このようにして、遷移層 12c 及び金属膜 13 よりなる第 2 のバリアメタル膜 A3 が形成される。ここで、遷移層 12c は、金属膜 13 の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有している。

#### 【0124】

ここで、第 2 のバリアメタル膜 A3 の形成方法について、例えば、金属膜 13 を構成する金属がルテニウム (Ru) であると共に、遷移層 12c の組成を決定する金属酸化物が酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) である場合について、以下に詳細に説明する。

#### 【0125】

第 2 のバリアメタル膜 A3 を構成する、遷移層 12c 及び金属膜 13 の形成には、公知の原子層成長法 (Journal of The Electrochemical Society, 151, G109-G112 (2004)) を用いる。この場合の成膜条件は以下の通りである。すなわち、例えば、ルテニウム (Ru) のソースガスとして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  (ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム) ガスを用い、80℃にソースガスを加熱した状態で、50 mL/min (標準状態) の Ar ガスで希釈して使用する。また、基板温度は 250℃であり、真空度は  $4.66 \times 10^{-2}$  である条件下で行なう。また、酸素ガスとしては、酸素ガス 70 mL/min (標準状態) に Ar ガス 100 mL/min (標準状態) を混合したガスを使用する。そして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  ガスを供給するためのパルス時間を変化させることにより、金属ルテニウムから酸化ルテニウムまで、任意の組成を得ることが可能である。パルス時間としては、1 sec から 10 sec までの範囲である。 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  ガスをパルス供給し、その後、一定時間のパージを行ったのち、酸素ガスを供給し、酸素ガスの供給を停止した後、一定時間のパージを行ない、Ru と O からなる単原子層の膜を成長することができる。この一連のサイクルを 1 サイクルとする。なお、金属ルテニウムを成長する場合には、酸素ガスの供給は行なわない。

#### 【0126】



例えば、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有する遷移層12cを、 $Ru(EtCp)_2$ のバルス時間を5secとして、単一の原子層分だけ形成する。次に、金属膜13であるルテニウム(Ru)膜を $Ru(EtCp)_2$ のバルス時間を10secとすることによって5nm堆積する。このようにして形成した第2のバリアメタル膜A3の膜厚方向の原子濃度の分布は、前述の図8に示した通りである。遷移層12cの組成の制御は、バルス時間を変化させることで容易に行なうことができる。

#### 【0127】

次に、凹部10cが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部10cの内部を含む金属膜13の上に銅膜を形成した後に、銅膜、金属膜13及び遷移層12cにおける凹部10cの内部以外の部分であって第4の絶縁膜8の上に形成されている部分をCMPによって除去することにより、第2の銅配線14及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図7に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。

#### 【0128】

以上のように、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法によると、金属膜13と絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)の接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一原子層よりなる遷移層12cを容易に形成することができる。また、前述した第3の実施形態に係る半導体装置が有する効果と同様の効果を得ることができる。すなわち、金属膜13と絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)との接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層12cを形成しているので、金属膜13と絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)との接合面に遷移層12cが存在しない場合に比べて、金属膜13と絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)との密着性を飛躍的に向上させることができる。さらに、遷移層12cが単一の原子層よりなるので、金属膜13と絶縁膜(第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8)の密着性が向上することに加えて、遷移層12cの厚みを極限まで薄くすることにより、積層化されたバリアメタル膜を形成する場合であっても、バリアメタル膜の膜厚を薄く形成することができるので、配線の低抵抗化を実現することができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0129】

なお、金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに異なる種類の元素として、遷移層12c及び金属膜13を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に遷移層12c及び金属膜13を形成することができる。

#### 【0130】

また、金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに同一種類の元素として、遷移層12c及び金属膜13を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に遷移層12c及び金属膜13を形成することができる。

#### 【0131】

##### (第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置及び半導体装置の製造方法について、図10、図11及び図12(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、第4の実施形態では、第3の実施形態と共通する部分は同様であるので、その説明は繰り返さないことにして、以下では、第3の実施形態と異なる点を中心に説明する。

#### 【0132】

図10は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

### 【0133】

図10に示すように、凹部10cの壁面には、第2のバリアメタル膜A4が形成されている。ここで、第2のバリアメタル膜A4は、凹部10cに沿うように、拡散防止膜5、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に形成された遷移層12dと、該遷移層12dの上に形成された金属膜13とよりなる。遷移層12dは、絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）と金属膜13との接合面近傍に形成されており、金属酸化物及び金属膜13のそれぞれの組成のほぼ中間組成を有する遷移層である。さらに、遷移層12dは複数の原子層よりなる。

### 【0134】

図11は、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム（Ru）であると共に、遷移層12dの組成を決定する前記金属酸化物が酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）である場合における、第2のバリアメタル膜A4の膜厚方向の原子濃度の分布を示している。ルテニウム（Ru）よりなる金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との間に3つの原子層よりなる遷移層12dが形成されている。遷移層12dは、ルテニウム（Ru）よりなる金属膜13の組成と酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）よりなる金属酸化物の組成との中間的な組成を有している。すなわち、遷移層12d中のルテニウム（Ru）の濃度は、金属膜13中のルテニウム（Ru）の濃度と、酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）よりなる金属酸化物中のルテニウム（Ru）の濃度との中間的な濃度となっており、また、遷移層12d中の酸素（O）の濃度は、金属膜13中の酸素（O）の濃度（この場合は、ほぼゼロ）と、酸化ルテニウム（ $\text{RuO}_2$ ）よりなる金属酸化物中の酸素（O）の濃度との中間的な濃度となっている。さらに、遷移層12dにおけるルテニウム（Ru）の濃度は、ルテニウム（Ru）よりなる金属膜13から絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）に向かって、1原子層ごとに段階的に少なくなっている一方で、遷移層12dにおける酸素（O）の濃度は、ルテニウム（Ru）よりなる金属膜13から絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7あるいは第4の絶縁膜8）に向かって、1原子層ごとに段階的に多くなっている。すなわち、遷移層12dの組成は、段階的に変化している。

### 【0135】

以上のように、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置によると、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との接合面には、金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層12dが存在するので、遷移層12dが存在しない場合に比べて、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との密着性は飛躍的に向上し、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層12dが複数の原子層よりなるので、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との間の遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、遷移層12dの組成が段階的に変化していることにより、密着性はさらに向上する。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

### 【0136】

なお、遷移層12dの組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構成する金属とは、互いに異なる種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜13／遷移層12d／絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）の層構成において、金属膜13と遷移層12dとの密着性を損なうことなく、遷移層12dと絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との密着性を絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）の種類によって最適化することが可能となる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

### 【0137】

また、遷移層12dの組成を決定する前記金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構

成する金属とは、互いに同一種類の元素としてもよい。この場合は、金属膜13／遷移層12dの層構成において、金属膜13と遷移層12dと間の接合面における密着性を向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。

#### 【0138】

次に、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法について、図11及び図12(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、具体的には、図10に示した本発明の第4の実施形態に係る半導体装置を製造する方法を以下に説明する。

#### 【0139】

図12(a)～(c)は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

#### 【0140】

まず、第1の実施形態における図2(a)を用いた説明と同様にして、図12(a)に示すように、デュアルダマシン用のビアホール10a及び配線溝10bよりなる凹部10cを形成する。

#### 【0141】

次に、図12(b)に示すように、凹部10cの壁面に沿うように、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、原子層成長法により、複数サイクル分の成長を行なうことにより、遷移層12dを形成する。

#### 【0142】

次に、図12(c)に示すように、遷移層12dの上に、原子層成長法又は物理気相成長法により、金属膜13を形成する。このようにして、遷移層12d及び金属膜13よりなる第2のバリアメタル膜A4が形成される。ここで、遷移層12dは金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有している。

#### 【0143】

ここで、第2のバリアメタル膜A4の形成方法について、例えば、金属膜13を構成する金属がルテニウム(Ru)であると共に、遷移層12dの組成を決定する金属酸化物が酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )である場合について、以下に詳細に説明する。

#### 【0144】

第2のバリアメタル膜A4を構成する、遷移層12d及び金属膜13の形成には、公知の原子層成長法(Journal of The Electrochemical Society, 151, G109-G112(2004))を用いる。この場合の成膜条件は以下の通りである。すなわち、例えば、ルテニウム(Ru)のソースガスとして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ (ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム)ガスを用い、80℃にソースガスを加熱した状態で、50mL/min(標準状態)のArガスで希釈して使用する。また、基板温度は250℃であり、真空度は $4.66 \times 10^{-2}$ である条件下で行なう。また、酸素ガスとしては、酸素ガス70mL/min(標準状態)にArガス100mL/min(標準状態)を混合して使用する。そして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガスを供給するためのパルス時間を変化させることにより、金属ルテニウムから酸化ルテニウムまで、任意の組成を得ることが可能である。パルス時間としては、1secから10secまでの範囲である。 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガスをパルス供給し、その後、一定時間のバージを行ったのち、酸素ガスを供給し、酸素ガスの供給を停止した後、一定時間のバージを行ない、RuとOからなる単原子層の膜を成長することができる。この一連のサイクルを1サイクルとする。なお、金属ルテニウムを成長する場合には、酸素ガスの供給は行なわない。

#### 【0145】

例えば、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有する遷移層12dを、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ のパルス時間を3sec、5sec、及び7secと段階的に変化させることにより、3原子層分形成する。次に、金属膜13であるルテニウム(Ru)膜を $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ のパルス時間を10secとすることによって5nm堆積する。このようにして形成された第2のバリ

アメタル膜A4の膜厚方向の原子濃度の分布は、前述の図11に示した通りである。遷移層12dの組成の制御は、パルス時間を変化させることによって容易に行なうことができる。なお、遷移層12dの組成は、層全体として、酸化ルテニウムとルテニウムとの中間の組成を有していればよく、金属酸化物膜11に最も近い部分の原子層においては、酸化ルテニウムであってもよい。この場合は、金属酸化物膜11に最も近い部分の原子層を、 $Ru(EtCp)_2$ のパルス時間を2secとして成長すればよい。

#### 【0146】

次に、凹部10cが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部10cの内部を含む金属膜13の上に銅膜を形成した後に、銅膜、金属膜13及び遷移層12dにおける凹部10cの内部以外の部分であって第4の絶縁膜8の上に形成されている部分をCMPによって除去することにより、第2の銅配線14及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図10に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。

#### 【0147】

以上のように、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法によると、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する複数の原子層よりなる遷移層12dを容易に形成することができる。また、前述した第4の実施形態に係る半導体装置が有する効果と同様の効果を得ることができる。すなわち、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）の接合面に、金属膜13の組成と金属酸化物の組成とのほぼ中間的な組成を有する遷移層12dを形成しているので、遷移層12dが存在しない場合に比べて、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との密着性を飛躍的に向上させ、薄膜であって且つ密着性の高いバリアメタル膜を形成することができる。さらに、遷移層12dが複数の原子層よりなるので、金属膜13と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との間の遷移層が単一の原子層よりなる場合に比べて、密着性がさらに向上するという効果が得られる。また、遷移層12dの組成が段階的に変化していることにより、密着性をさらに向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

#### 【0148】

なお、金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに異なる種類の元素として、遷移層12d及び金属膜13を原子層成長法にて形成する場合は、例えば成膜条件又は原料ガスを変化させるだけで、連続的に遷移層12d及び金属膜13を形成することができる。

#### 【0149】

また、金属酸化物を構成する金属と金属膜13を構成する金属とを、互いに同一種類の元素として、遷移層12d及び金属膜13を原子層成長法で形成する場合は、例えば成膜条件を変化させるだけで、連続的に遷移層12d及び金属膜13を形成することができる。

#### 【0150】

##### （第5の実施形態）

以下、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置及び半導体装置の製造方法について、図13、図14及び図15(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、第5の実施形態では、第1の実施形態と共通する部分は同様であるので、その説明は繰り返さないことにして、以下では、第1の実施形態と異なる点を中心に説明する。

#### 【0151】

図13は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

#### 【0152】

図13に示すように、凹部10cの壁面には、第2のバリアメタル膜A5が形成されて

いる。ここで、第2のバリアメタル膜A5は、構成元素として酸素を含む膜よりなり、第2のバリアメタル膜A5中の酸素の濃度は、絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）から第2の銅配線14へ向かって、膜厚方向に連続的に変化している。

#### 【0153】

図14は、例えば、第2のバリアメタル膜A5が、金属ルテニウム（Ru）から酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）まで、連続的に酸素濃度が変化している膜である場合における、第2のバリアメタル膜A5の膜厚方向の原子濃度の分布を示している。第2の銅配線14と第2のバリアメタル膜A5との接合面近傍においては、ルテニウム（Ru）層が形成されており、第2のバリアメタル膜A5と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との接合面近傍においては、酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）層が形成されている。そして、第2の銅配線14から絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）へ向かって、連続的に酸素濃度が増加している一方で、ルテニウム（Ru）濃度が減少している。

#### 【0154】

なお、第2のバリアメタル膜A5に含まれる金属には高融点金属を用いるとよい。これにより、第2の銅配線14を形成した後に、さらに上層配線を形成する工程において、およそ400℃前後の熱が加えられるが、本熱処理によって第2のバリアメタル膜A5が変成することはない。したがって、信頼性の高い半導体装置を実現できる。

#### 【0155】

また、第2のバリアメタル膜A5は、膜厚が薄い場合には必ずしも導電性を有さなくてもよいが、導電性を有する方が好ましい。以下に、導電性を有する第2のバリアメタル膜A5について具体的に説明する。

#### 【0156】

第2のバリアメタル膜A5に含まれる金属には、チタニウム（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、ニオブウム（Nb）、タンゲステン（W）、バナジウム（V）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、オスミニウム（Os）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、パラジウム（Pd）、又はプラチナ（Pt）を用いるとよい。

#### 【0157】

さらに好ましくは、バナジウム（V）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、オスミニウム（Os）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、パラジウム（Pd）、又はプラチナ（Pt）などを用いるとよい。このようにすると、酸化されても導電性が大きく失われない（比抵抗が小さい）ので、低抵抗の第2のバリアメタル膜A5を形成することができる。

#### 【0158】

以上のように、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置によると、構成元素として酸素を含む膜よりなる第2のバリアメタル膜A5において、酸素の濃度が、第2のバリアメタル膜A5における絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）と接する面から、第2の銅配線14と接する面まで、膜厚方向に連続的に変化していることにより、第2のバリアメタル膜A5内部において組成が急激に変化する界面が存在することがなくなるので、第2のバリアメタル膜A5自体の強度を大幅に向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。さらに、第2のバリアメタル膜A5と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との接合面近傍において、酸素濃度を高くすることにより、第2のバリアメタル膜A5と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との密着性を向上させることができると共に、第2のバリアメタル膜A5と第2の銅配線14との接合面近傍において、酸素濃度を低くすることにより、第2のバリアメタル膜A5と第2の銅配線14との密着性を向上させることができる。

#### 【0159】

次に、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法について、図14及び図15(a)～(c)を参照しながら説明する。なお、具体的には、図13に示した本発明の第5の実施形態に係る半導体装置を製造する方法を以下に説明する。

#### 【0160】

まず、第1の実施形態における図2(a)を用いた説明と同様にして、図15(a)に示すように、デュアルダマシン用のビアホール10a及び配線溝10bよりなる凹部10cを形成する。

#### 【0161】

次に、図15(b)に示すように、凹部10cの壁面に沿うように、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に第2のバリアメタル膜A5を形成する。ここで、第2のバリアメタル膜A5は、原子層成長法(ALD: atomic layer deposition)、化学気相成長法(CVD: chemical vapor deposition)、又は物理気相成長法(PVD: physical vapor deposition)などの成膜方法によって形成すればよい。

#### 【0162】

ここで、第2のバリアメタル膜A5の形成方法について、例えば、第2のバリアメタル膜A5がルテニウム(Ru)から酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )へ連続的に酸素濃度が変化している組成を有する場合について、以下に詳細に説明する。

#### 【0163】

第2のバリアメタル膜A5の形成には、公知の原子層成長法(Journal of The Electrochemical Society, 151, G109-G112(2004))を用いる。この場合の成膜条件は、例えば、ルテニウム(Ru)のソースガスとして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ (ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム)ガスを用い、80℃にソースガスを加熱した状態で、50mL/min(標準状態)のArガスで希釈して使用する。また、基板温度は250℃であり、真空度は $4.56 \times 10^{-2}$ である条件下で行なう。また、酸素ガスとしては、酸素ガス70mL/min(標準状態)にArガス100mL/min(標準状態)を混合して使用する。そして、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガスを供給するためのパルス時間を変化させることにより、金属ルテニウムから酸化ルテニウムまで、任意の組成を得ることが可能である。パルス時間としては、1secから10secまでの範囲である。 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ガスをパルス供給し、その後、一定時間のバージを行ったのち、酸素ガスを供給し、酸素ガスの供給を停止した後、一定時間のバージを行ない、RuとOからなる単原子層の膜を成長することができる。この一連のサイクルを1サイクルとする。なお、金属ルテニウムを成長する場合には、酸素ガスの供給は行なわない。

#### 【0164】

例えば、第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7及び第4の絶縁膜8の上に、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ のパルス時間を2secから10secへと連続的に変化させることにより、10nmの膜厚を有する第2のバリアメタル膜A5を形成する。このようにして形成された第2のバリアメタル膜A5の膜厚方向の原子濃度の分布は、前述の図14に示した通りである。第2のバリアメタル膜A5の組成の制御は、パルス時間を変化させることによって容易に行なうことができる。

#### 【0165】

次に、凹部10cが埋め込まれるように、銅めっきにより、凹部10cの内部を含む第2のバリアメタル膜A5の上に銅膜を形成した後に、銅膜、第2のバリアメタル膜A5における凹部10cの内部以外の部分であって第4の絶縁膜8の上に形成されている部分をCMPによって除去することにより、第2の銅配線14及びその一部であるビアプラグを形成する。このようにして、図13に示す構造を有する半導体装置を形成することができる。なお、拡散防止膜5の成膜からCMPまでの工程を繰り返すことで多層配線を形成することができる。

#### 【0166】

以上のように、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法によると、酸素元素の濃度が膜厚方向に連続的に変化している第2のバリアメタル膜A5を容易に形成する

ことが可能である。また、前述した第5の実施形態に係る半導体装置が有する効果と同様の効果を得ることができる。すなわち、構成元素として酸素を含む膜よりなる第2のバリアメタル膜A5において、酸素の濃度が、第2のバリアメタル膜A5における絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）と接する面から、第2の銅配線14と接する面まで、膜厚方向に連続的に変化させることにより、第2のバリアメタル膜A5内部において組成が急激に変化する界面が存在することがなくなるので、第2のバリアメタル膜A5自体の強度を大幅に向上させることができる。したがって、低抵抗であって且つ密着性の高い多層配線を有する信頼性の高い半導体装置を実現することができる。さらに、第2のバリアメタル膜A5と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との接合面近傍において、酸素濃度を高くすることにより、第2のバリアメタル膜A5と絶縁膜（第2の絶縁膜6、第3の絶縁膜7又は第4の絶縁膜8）との密着性を向上させることができると共に、第2のバリアメタル膜A5と第2の銅配線14との接合面近傍において、酸素濃度を低くすることにより、第2のバリアメタル膜A5と第2の銅配線14との密着性を向上させることができる。

#### 【0167】

なお、以上で説明した第1～第5の実施形態においては、デュアルダマシン構造が採用されている場合について説明したが、シングルダマシン構造を採用する場合であっても、デュアルダマシン構造を採用する場合と同様の効果が得られることは言うまでもない。シングルダマシン構造を採用する場合には、配線とビアプラグとがそれぞれ別工程において形成されることになるが、この場合の配線及びビアプラグは、前述の第1～第5の実施形態における第2の銅配線14である埋め込み配線に含まれる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0168】

以上説明したように、本発明は、低抵抗であって且つ高密着性を実現するバリアメタル膜を備えた半導体装置及びその製造方法等に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0169】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の第2のバリアメタル膜における膜厚方向に対する原子濃度分布を示す図である。

【図3】（a）～（c）は、本発明の第1の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【図5】本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の第2のバリアメタル膜における膜厚方向に対する原子濃度分布を示す図である。

【図6】（a）～（c）は、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

【図7】本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【図8】本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の第2のバリアメタル膜における膜厚方向に対する原子濃度分布を示す図である。

【図9】（a）～（c）は、本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

【図10】本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【図11】本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の第2のバリアメタル膜における膜厚方向に対する原子濃度分布を示す図である。

【図12】（a）～（c）は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

【図13】本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の構造を示す要部断面図である。

【図14】本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の第2のバリアメタル膜における膜厚方向に対する原子濃度分布を示す図である。

【図15】(a)及び(b)は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

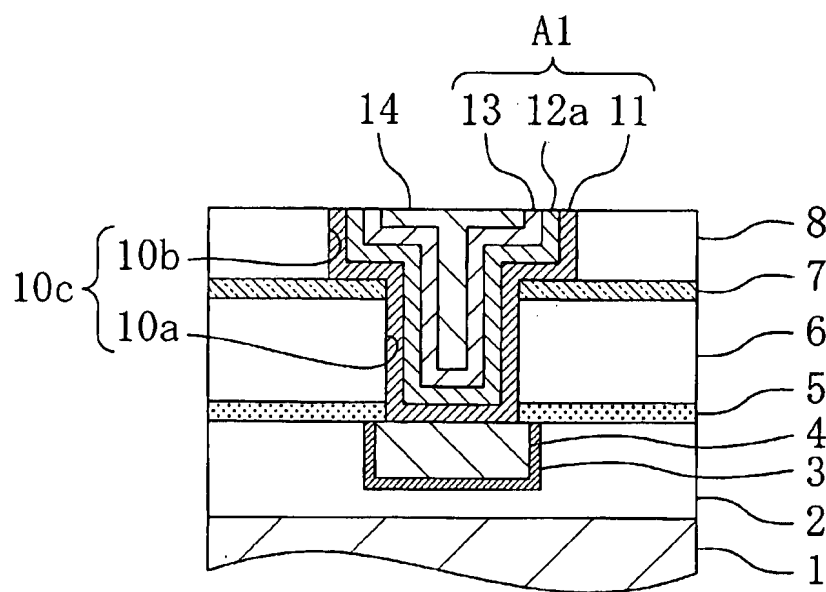
【図16】従来例に係る半導体装置の製造方法を示す要部工程断面図である。

【符号の説明】

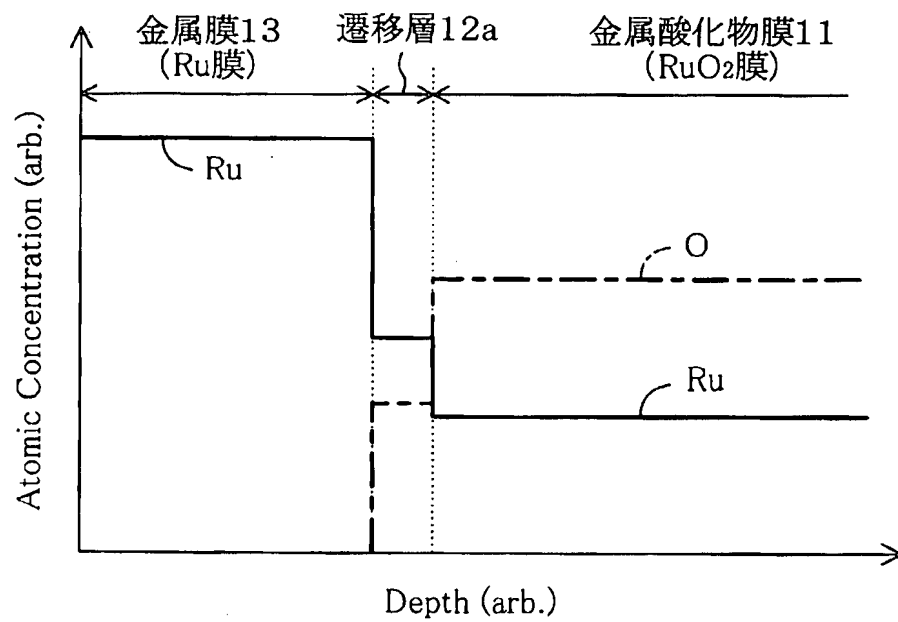
【0170】

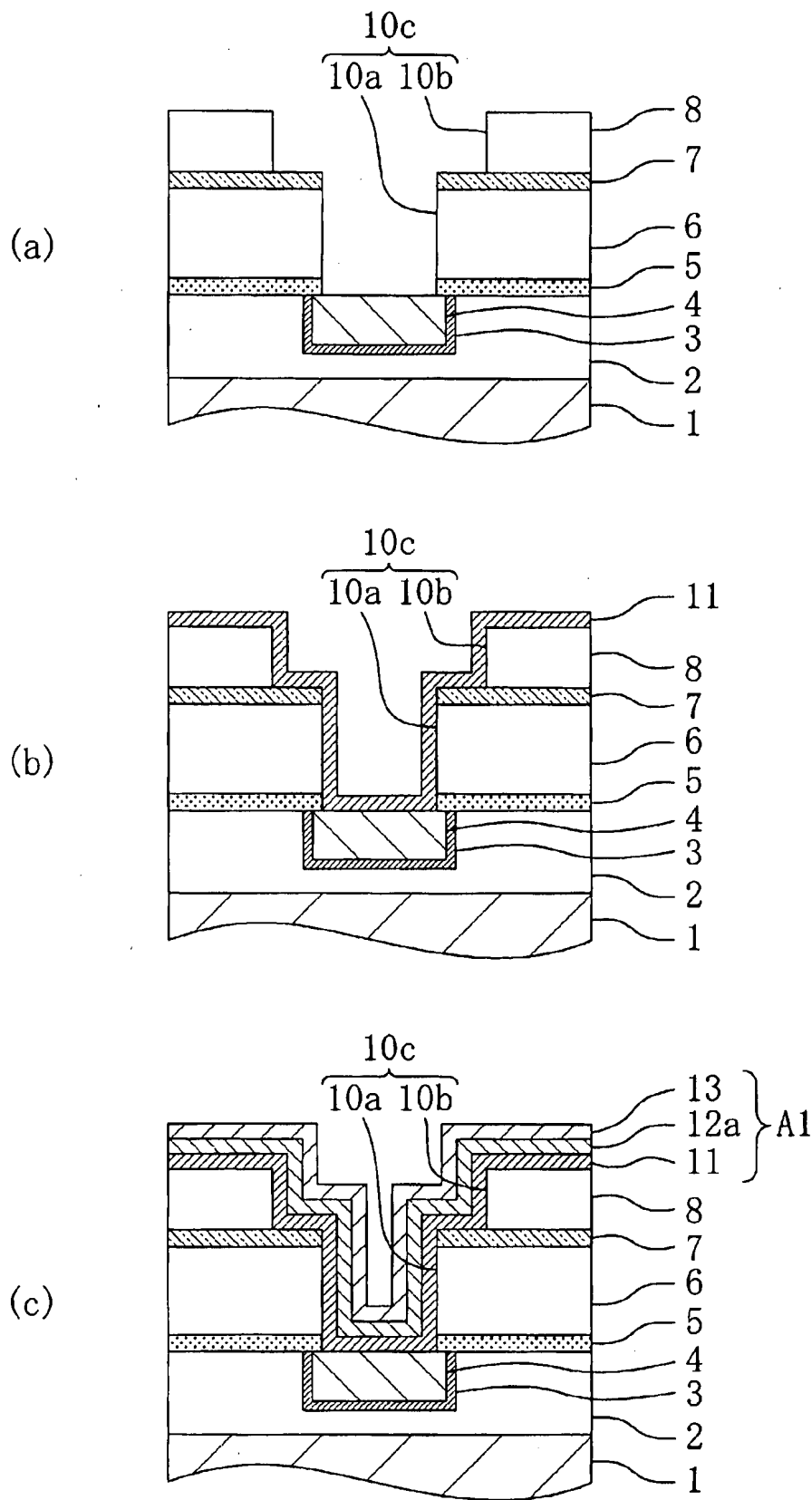
- 1 シリコン基板
- 2 第1の絶縁膜
- 3 第1のバリアメタル膜
- 4 第1の銅配線
- 5 拡散防止膜
- 6 第2の絶縁膜
- 7 第3の絶縁膜
- 8 第4の絶縁膜
- 10a ビアホール
- 10b 配線溝
- 10c 凹部
- 11 金属酸化物膜
- 12a、12b、12d 遷移層
- 13 金属膜
- 14 第2の銅配線
- A1、A2、A3、A4、A5 第2のバリアメタル膜
- 101 シリコン基板
- 102 第1の絶縁膜
- 103 第1のバリアメタル膜
- 104 第1の配線
- 105 拡散防止膜
- 106 第2の絶縁膜
- 107 第3の絶縁膜
- 108 第4の絶縁膜
- 110a ビアホール
- 110b 配線溝
- 110c 凹部
- 111 第2のバリアメタル膜
- 112 第3のバリアメタル膜
- 113 銅シード層
- 114 銅膜
- 115a ビア
- 115b 第2の配線



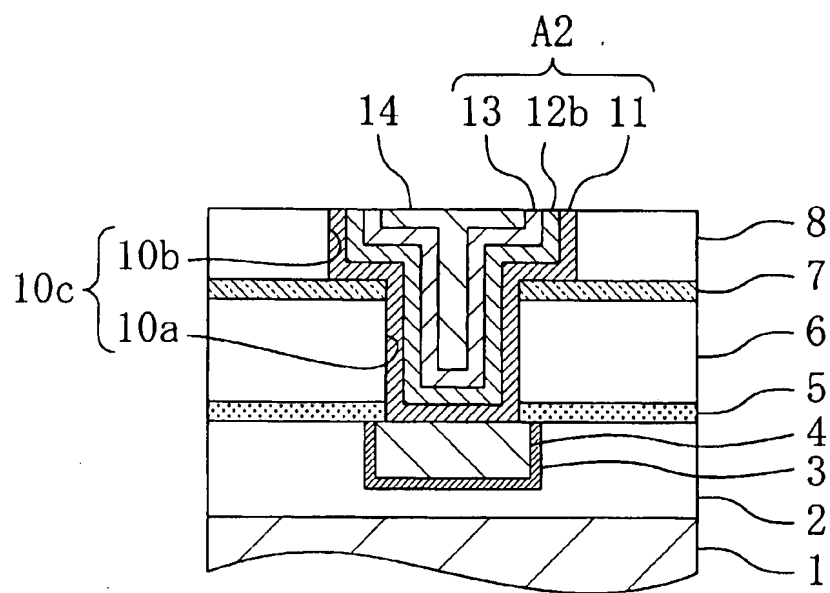


【図 2】

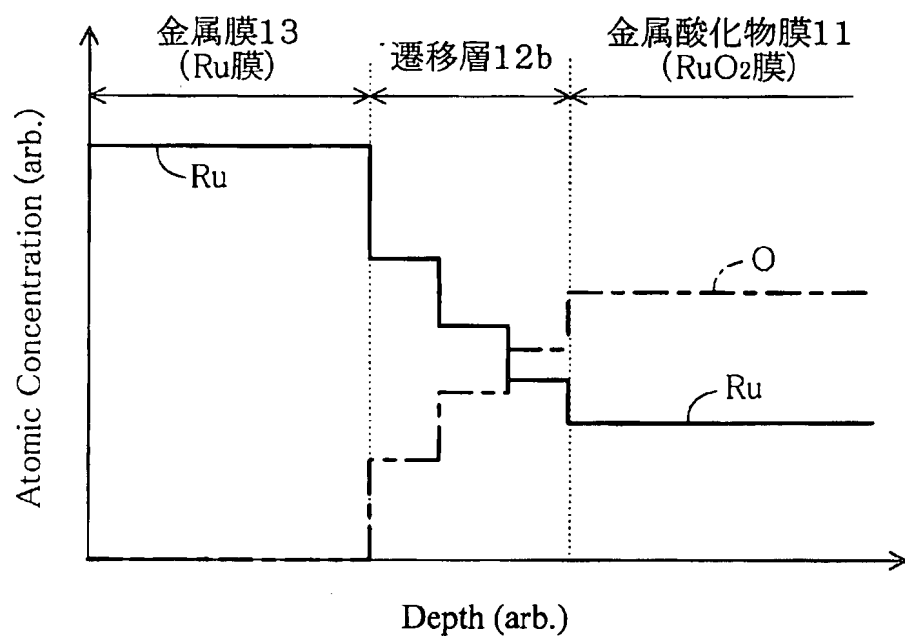




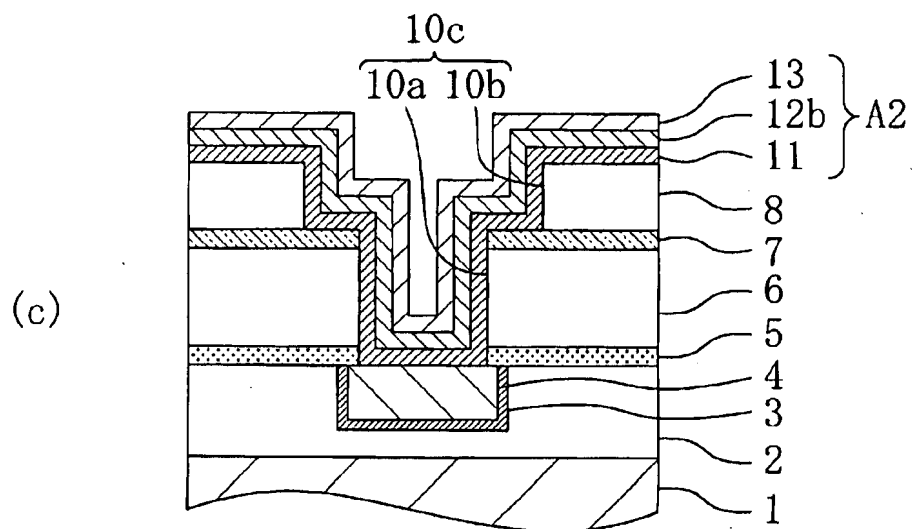
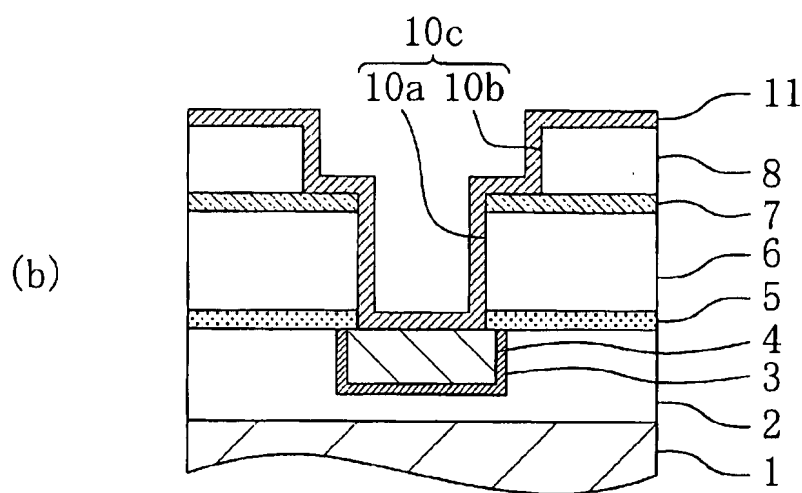
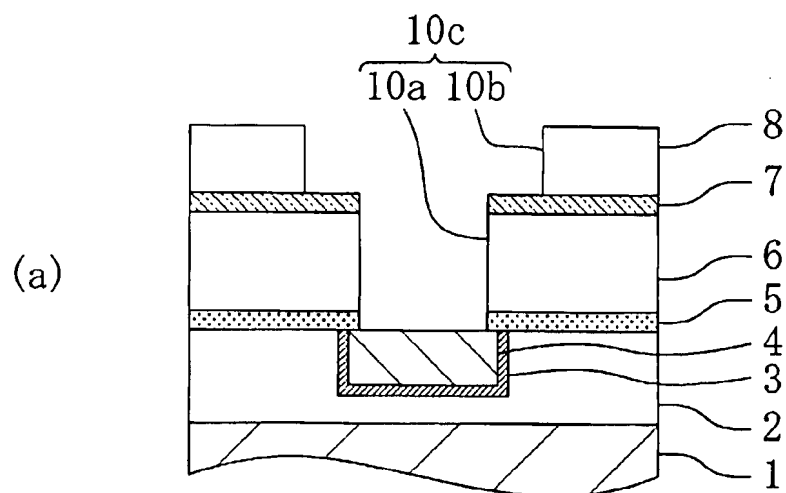
【図 4】



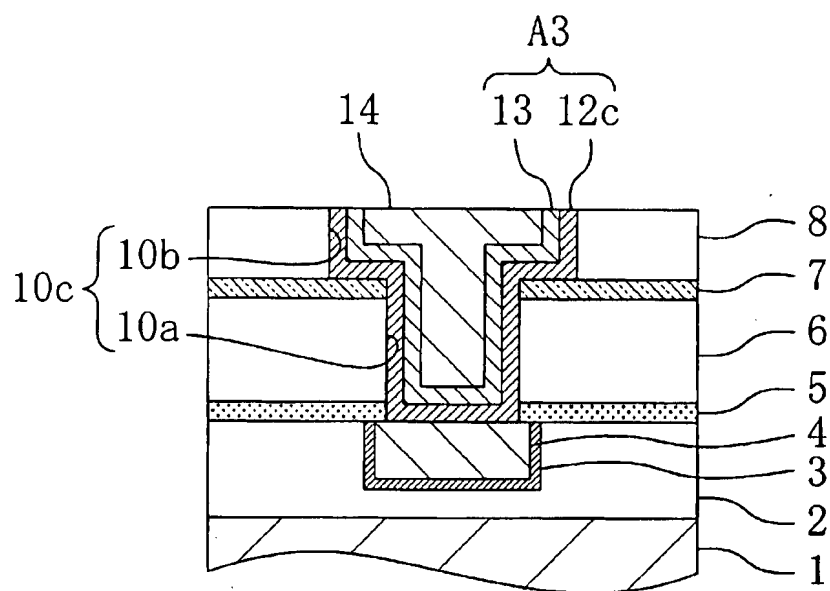
【図 5】



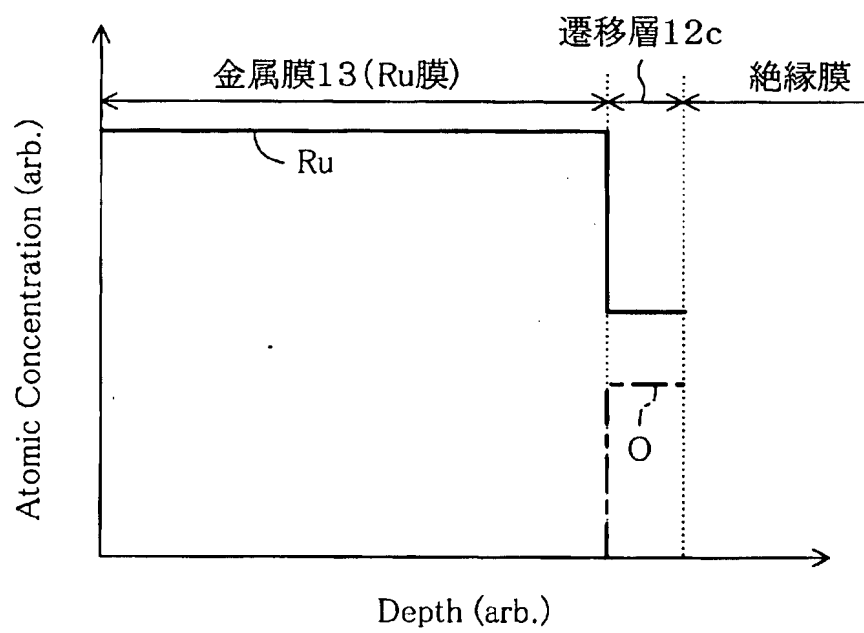
【图 6】

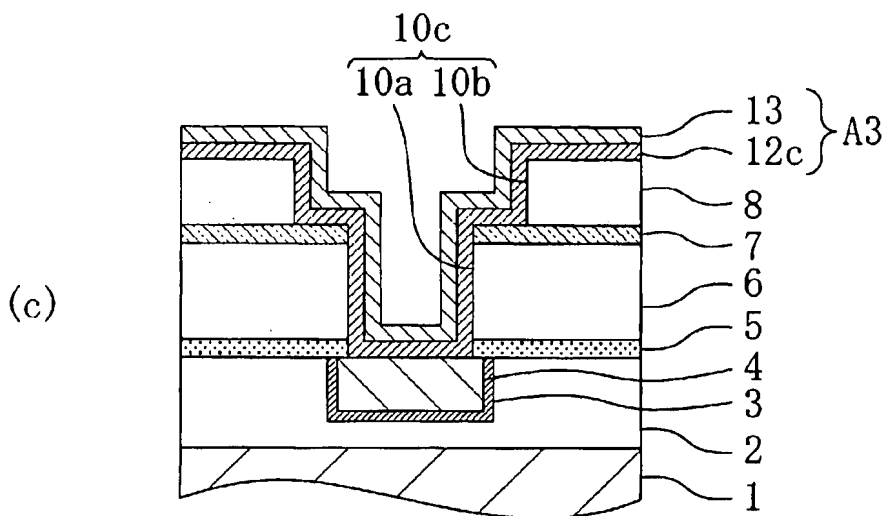
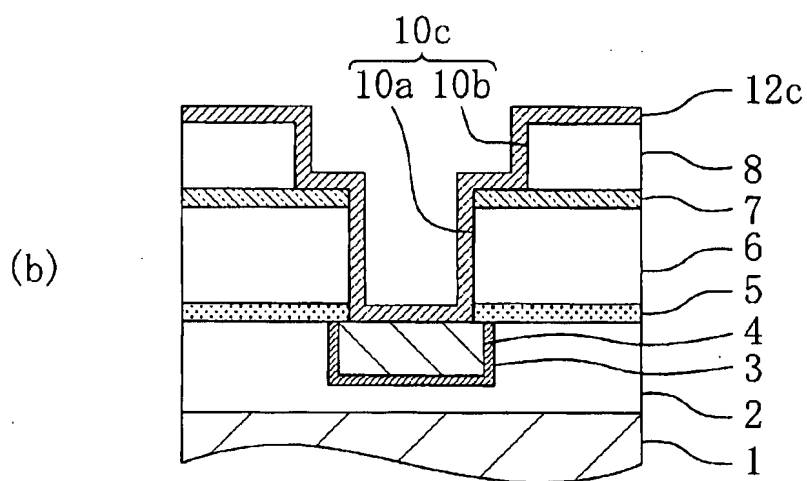
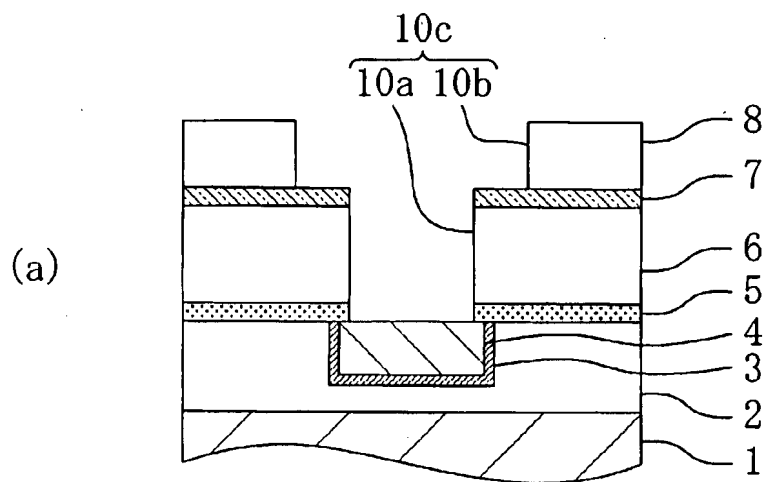


【図 7】

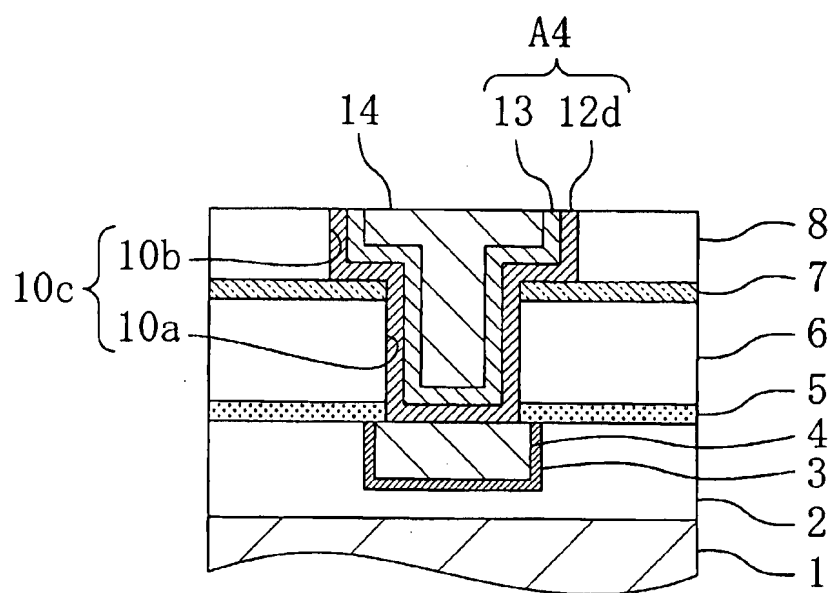


【図 8】

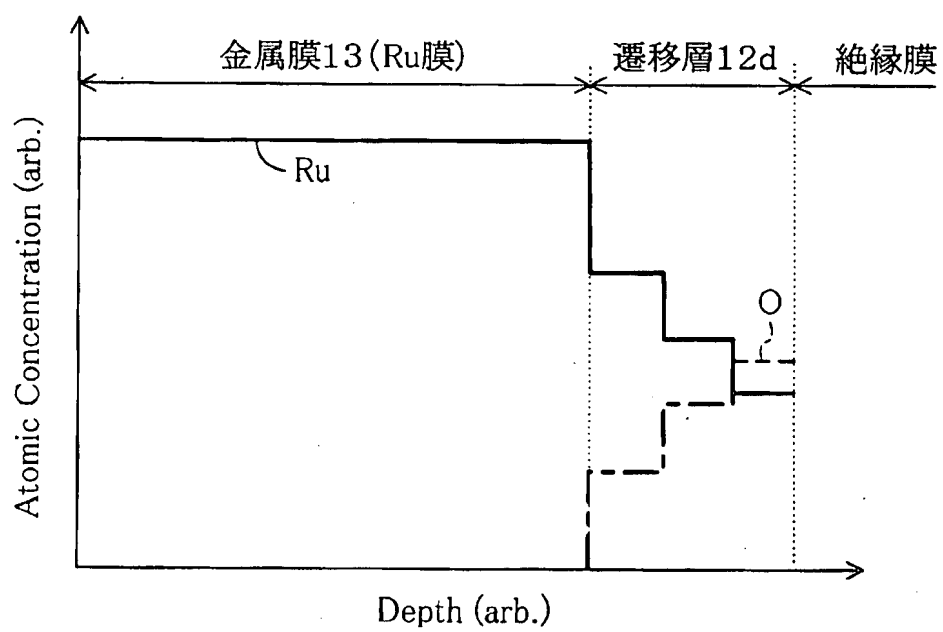


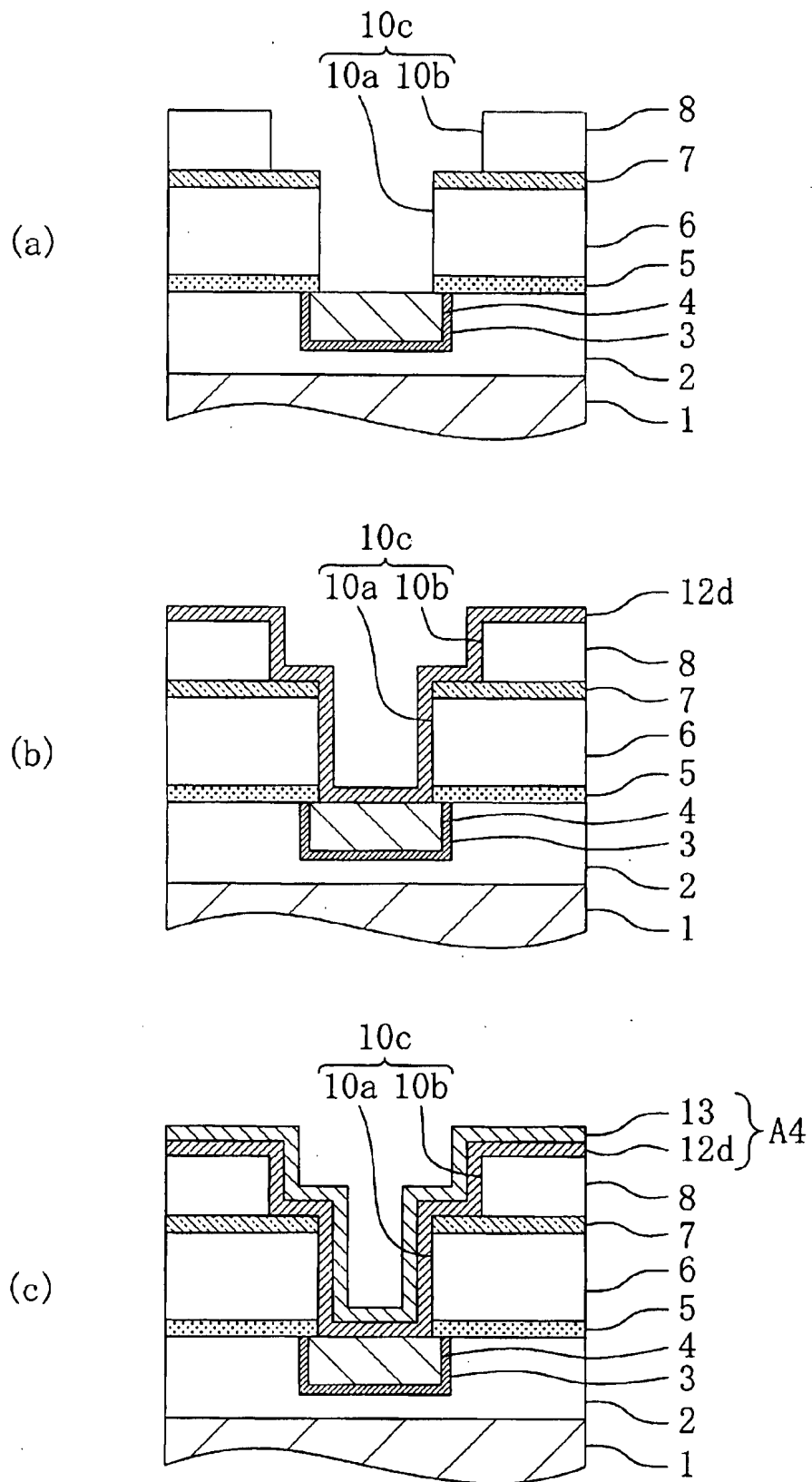


【図 1 0】



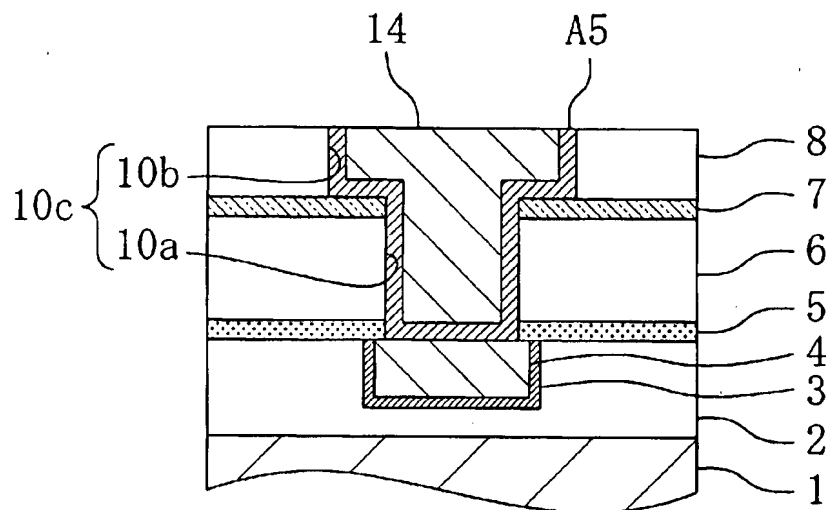
【図 1 1】



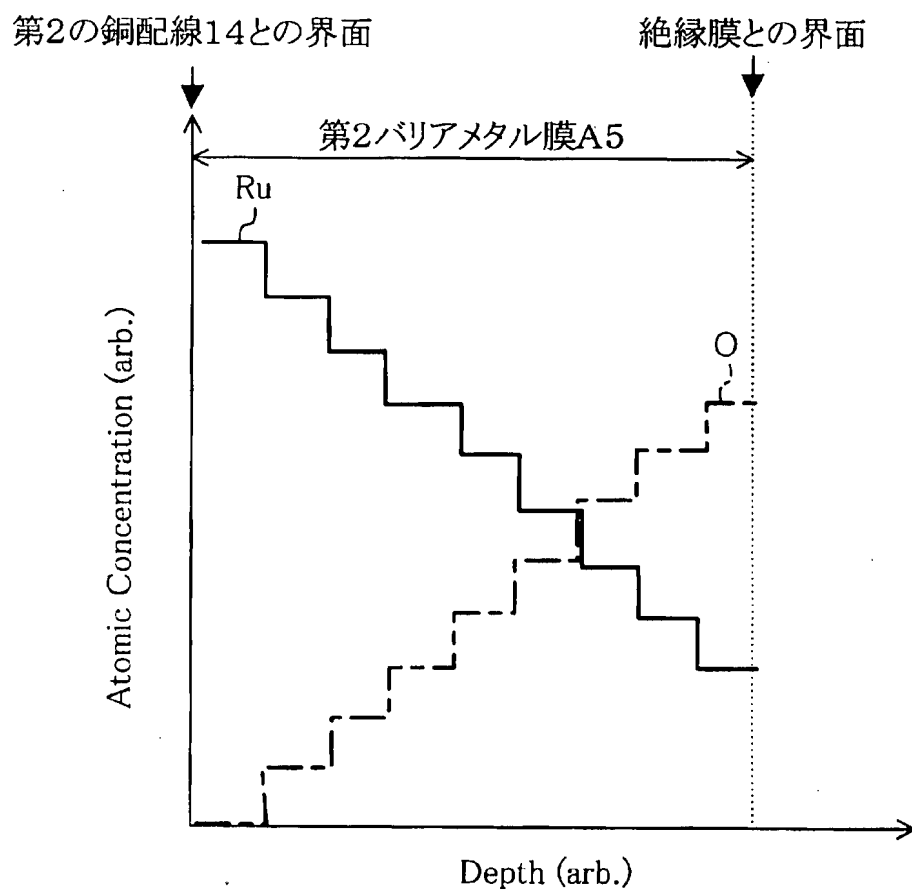


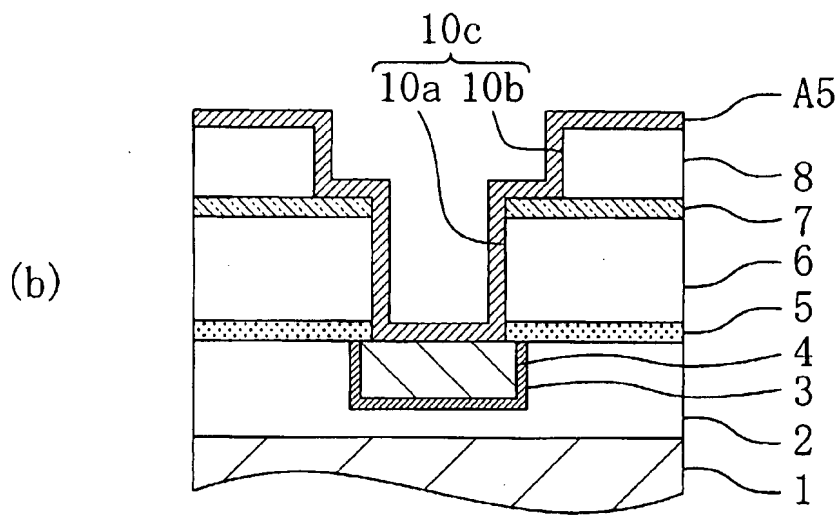
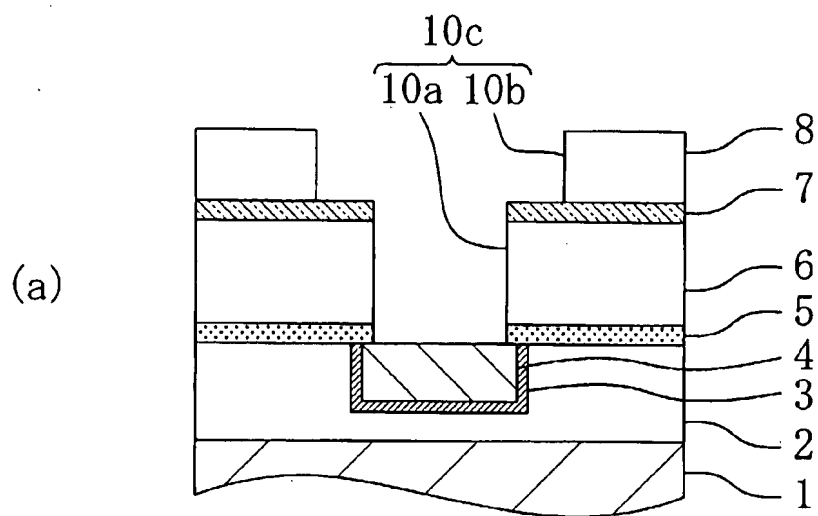


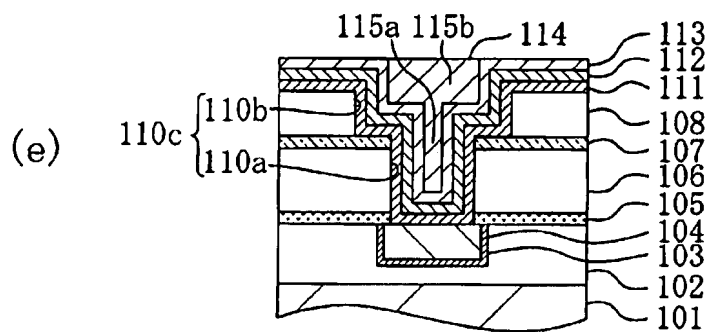
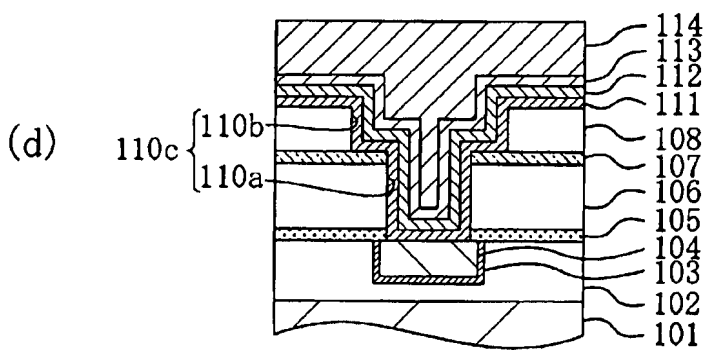
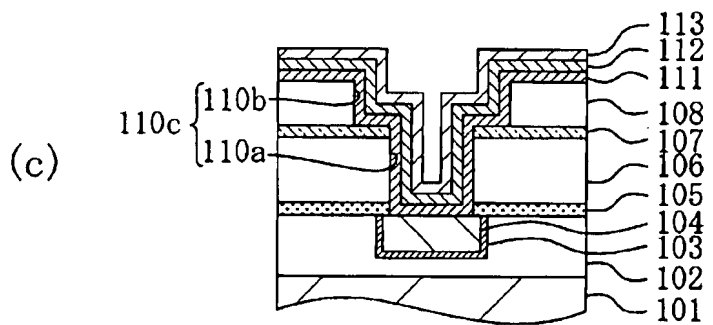
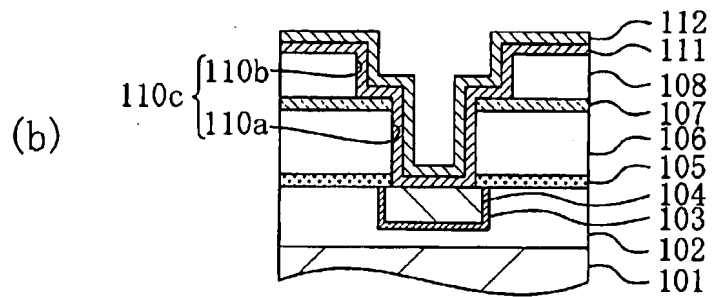
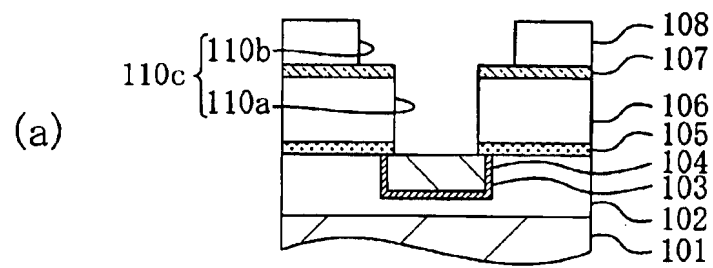
【図 1 3】



【図 1 4】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、低抵抗であって且つ絶縁膜及び配線との間で高い密着性を有するバリアメタル膜を有する半導体装置を提供する。

【解決手段】 半導体装置は、基板（１）上に形成された絶縁膜（６，８）と、絶縁膜（６，８）中に形成された埋め込み配線（１４）と、絶縁膜（６，８）と埋め込み配線（１４）との間に形成されたバリアメタル膜（Ａ１）とを有する。バリアメタル膜（Ａ１）は、絶縁膜（６，８）が存在している側から埋め込み配線（１４）が存在している側へ向かって順に積層されている金属酸化物膜（１１）、遷移層（１２ａ）及び金属膜（１３）よりなり、遷移層（１２ａ）は、金属酸化物膜（１１）の組成と金属膜（１３）の組成とのほぼ中間的な組成を有する単一の原子層よりなる。

【選択図】 図１

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社